



Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques

Florent Monestier

► To cite this version:

Florent Monestier. Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2008. Français. NNT: . tel-00321670

HAL Id: tel-00321670

<https://theses.hal.science/tel-00321670>

Submitted on 15 Sep 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III

Faculté des Sciences et Techniques
École Doctorale Physique et Science de la Matière

Amélioration de l'absorption photonique dans les cellules photovoltaïques organiques

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE

Discipline : Électronique, Optronique et Systèmes

présentée et soutenue

le 10 Avril 2008

par Florent Monestier

Devant le jury composé de :

M. Rémi de Bettignies

M. Pierre Destruel

M. Ludovic Escoubas

M. André Moliton

M. Jean-Michel Nunzi

M. Jean-Jacques Simon

M. Philippe Torchio

Rapporteur

Directeur de thèse

Rapporteur

Co-Directeur de thèse

Co-Directeur de thèse

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du l'Institut Fresnel puis au laboratoire IM2NP. Je tiens d'abord à exprimer mes remerciements à M. Claude Amra, Directeur de recherches au CNRS et ancien Directeur de l'Institut Fresnel et Monsieur le Professeur Rachid Bouchakour, directeur de l'Institut Matériaux, Microélectronique et Nanosciences de Provence (IM2NP), pour m'avoir accueilli dans leur structures de recherche respectives.

Cette thèse a été co-dirigée par Ludovic Escoubas, Professeur à l'Université Paul Cézanne, Jean-Jacques Simon et Philippe Torchio, tous les deux Maître de Conférences à l'IUT de Marseille. Je les remercie pour m'avoir confié ce travail et pour la confiance qu'ils m'ont accordée ainsi que pour leur nombreux conseils, leur encouragements et leur enthousiasme communicatif.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur André Moliton du laboratoire Micro et Nanotechnologies pour composants Optoélectroniques et Microondes de Limoges (XLIM), et Monsieur le Professeur Pierre Destruel du laboratoire de Génie Electrique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui ont aimablement accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse. J'exprime aussi toute ma gratitude à M. Rémi De Bettignies, Ingénieur au CEA-INES, qui a bien voulu faire partie de mon jury.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Jean Michel Nunzi, du laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications d'Angers (POMA), pour sa participation au jury malgré ses nombreuses occupations et son éloignement géographique actuel.

Je tiens à remercier M. Michel Cathelinaud, rattaché au CNRS, responsable de la mission des "Ressources et Compétences Technologiques" et anciennement Ingénieur de Recherche à l'Institut Fresnel, pour sa participation au développement du logiciel de modélisation des cellules solaires organiques, pour sa disponibilité et ses précieux conseils en optique. Je le remercie pour sa participation importante sur la programmation du logiciel, permettant la réalisation de cette thèse.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance aux membres du laboratoire POMA en particulier à Monsieur le Professeur Jean-Michel Nunzi et Ajay Pandey pour leur accueil chaleureux lors de mes séjours à Angers au laboratoire POMA. Je remercie en particulier Ajay Pandey pour les discussions enrichissantes concernant l'élaboration des cellules solaires organiques et pour sa collaboration expérimentale qui a apporté à ce travail toute sa consistance.

Je remercie également M. Rémi de Bettignies et M. Stéphane Guillerez, Ingénieurs au CEA-INES à Chambéry, pour leur collaboration et leur mesures et d'une manière plus générale pour l'intérêt qu'ils ont montré vis à vis des modélisations. La réalisation

au CEA-INES d'un nombre élevé de cellules solaires organiques pour chaque épaisseur a permis de vérifier la reproductibilité des mesures et de faire une étude originale dans les meilleures conditions.

Je remercie également Monsieur le Professeur André Moliton et Monsieur le Professeur Bernard Ratier, du laboratoire XLIM de Limoges, pour le travail réalisé sur les cellules bicouches et aussi pour les discussions téléphoniques que nous avons pu avoir et qui m'ont permis d'éclaircir le rôle des excitons et de la couche de PEDOT :PSS dans les cellules bicouches.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance aux membres de la société SOPRA-SA en particulier M. Christophe Defranoux, Ingénieur responsable des applications, qui m'a cordialement accueilli au sein de sa société. Je le remercie pour sa collaboration désintéressée et pour les mesures indispensables des constantes optiques. Sa grande disponibilité est certainement à l'origine de la variété des études réalisées durant cette thèse.

Je remercie David Duché, doctorant à l'IM2NP, pour les modélisations FDTD qui ont mené au calcul des propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Ces modélisations FDTD sont à l'origine de nos premiers résultats dans la nouvelle thématique des plasmons de surface.

Je tiens également à remercier M. Frederic Fotiadu, Professeur à l'école Centrale de Marseille, pour ses conseils concernant la dissolution des polymères et l'accès au laboratoire de Chimie situé sur le campus de Saint Jérôme.

Enfin, je voudrais également remercier ici tous les membres de l'équipe OPTO-PV, chercheurs, techniciens, doctorants et stagiaires qui font de ce laboratoire un lieu de travail particulièrement agréable et en particulier Renaud et David qui m'ont supporté les derniers mois.

Table des matières

Table des matières	5
Table des figures	9
Liste des tableaux	17
Table des notations	19
Introduction	23
1 Généralités sur le photovoltaïque et notions de bases sur le photovoltaïque organique	25
1.1 L'industrie photovoltaïque	25
1.1.1 Introduction	25
1.1.2 Situation nationale	27
1.1.3 Présentation des différents types de cellules photovoltaïques	28
1.2 Paramètres électriques	31
1.2.1 Spectre solaire	31
1.2.2 Caractéristique densité de courant/tension $J(V)$	32
1.3 Propriétés des semi-conducteurs organiques	34
1.3.1 Présentation des semi-conducteurs organiques	34
1.3.2 Polymères conjugués	34
1.3.3 Petites molécules	35
1.3.4 Photoexcitation dans les matériaux photovoltaïques	37
1.3.5 Dissociation des excitons par transfert de charges	41
1.3.6 Polaron et transport de charges :	42
1.3.7 Diagramme de Bande	45
1.4 Principe de la conversion photovoltaïque	47
1.4.1 Cas des cellules au silicium	47
1.4.2 Cellules photovoltaïques organiques	48
1.5 Structure des cellules photovoltaïques organiques	52
1.5.1 Structure générale des cellules organiques	52
1.5.2 Contact Métal/ Semi-conducteur organique	53
1.5.3 Cellule bicouche	55

1.5.4	Cellule composée d'un mélange interpénétré	59
1.6	État de l'art des cellules photovoltaïques organiques	62
1.7	Conclusion	66
Bibliographie		67
2	Outils théoriques et modèles numériques	73
2.1	Théorie des couches minces	73
2.1.1	Introduction	73
2.1.2	Rappel sur les ondes planes monochromatiques	74
2.1.3	État de polarisation	75
2.1.4	Matrice caractéristique d'une couche mince	76
2.1.5	Matrice caractéristique d'un empilement de couches minces	79
2.2	Calcul des propriétés optiques des cellules photovoltaïques	81
2.2.1	Détermination des grandeurs caractéristiques	81
2.2.2	Calcul de R, T et A	84
2.3	Modélisation et optimisation des cellules bicouches et mélanges interpénétrés (blends)	87
2.3.1	Modélisation de la diffusion des excitons et calcul de la densité de courant de court circuit dans les cellules bicouches	88
2.3.2	Modélisation du transport des charges dans les cellules composées de mélanges interpénétrés	91
2.3.3	Procédure d'optimisation des épaisseurs	94
2.4	Conclusion	96
Bibliographie		97
3	Principaux résultats issus des modélisations	99
3.1	Introduction	99
3.2	Constantes optiques	100
3.2.1	Technique de l'ellipsométrie spectroscopique	100
3.2.2	Constantes optiques des couches de transport	101
3.2.3	Constantes optiques des couches de donneurs d'électrons (matériaux de type p)	103
3.2.4	Constantes optiques des couches d'accepteurs d'électrons (matériaux de type n)	105
3.2.5	Constantes optiques des mélanges interpénétrés	106
3.3	Optimisation des épaisseurs	107
3.3.1	Définition de la zone d'absorption utile (ZAU)	107
3.3.2	Cellules bicouches	109
3.3.3	Cellules photovoltaïques constituées d'un mélange interpénétré	115
3.3.4	Cellules multijonctions	118

3.3.5	Conclusion sur l'optimisation des épaisseurs	128
3.4	Modélisations optiques et électriques	128
3.4.1	Modélisation de la variation du photocourant en fonction de l'épaisseur de la couche active d'une cellule constituée par un mélange interpénétré P3HT : PCBM	129
3.4.2	Influence du ratio massique dans les cellules pentacène : perylène sur la densité de courant de court circuit (J_{cc})	138
3.4.3	Modélisation de cellules bicouches CuPc/C60.	145
3.5	Conclusion sur les modélisations	152
Bibliographie		153
4	Premiers travaux sur l'étude des plasmons de surface	155
4.1	Introduction :	155
4.2	Etat de l'art de l'utilisation des plasmons de surface	156
4.3	Plasmons de surface non localisés	158
4.3.1	Modèles de Drude et de Drude-Lorentz	158
4.3.2	Conditions théoriques de la résonance des plasmons de surface non localisés	160
4.3.3	Visualisation expérimentale de l'excitation des plasmons de surface non localisés (prisme)	168
4.4	Plasmons de surface localisés dans des nanoparticules métalliques	174
4.4.1	Conditions théoriques de l'excitation des plasmons de surface localisés	174
4.4.2	Modélisation FDTD	176
4.4.3	Protocole expérimental pour le dépôt des nanoparticules métalliques	182
4.5	Caractérisation des dépôts de nanoparticules	184
4.5.1	Images AFM	184
4.5.2	Mesures spectrophotométriques	187
4.6	Conclusion	190
Bibliographie		193
Conclusion		195

Table des figures

1.1	<i>Répartition de la production photovoltaïque mondiale en 2006 suivant les différentes filières [1]</i>	26
1.2	<i>Répartition en % de la production en 2005 (a) et évolution (b) de la production photovoltaïque mondiale en MWc(b) [2]</i>	27
1.3	<i>Puissance cumulée (en MW) des installations photovoltaïques raccordées au réseau public en France métropolitaine et DOM-TOM</i>	28
1.4	<i>Schéma d'une cellule photovoltaïque de Grätzel [5]</i>	30
1.5	<i>Structure d'une cellule hybride</i>	30
1.6	<i>Répartition spectrale du spectre solaire AM_{1.5}</i>	32
1.7	<i>Caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque</i>	33
1.8	<i>Exemples de polymères conjugués couramment utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques (à droite les dérivés)</i>	35
1.9	<i>Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques</i>	37
1.10	<i>Recouvrement des orbitales 2p_z dans la molécule de polyéthylène</i>	39
1.11	<i>Configuration électronique de l'état fondamental et de l'état excité et de la fonction d'onde des orbitales HOMO et LUMO de la molécule d'éthylène</i> .	39
1.12	<i>Diagrammes des bandes d'énergie des polymères conjugués et des accepteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques [10, 11]</i>	40
1.13	<i>Conditions de dissociation des excitons par transfert de charges à l'interface donneur/accepteur.</i>	42
1.14	<i>Modifications de la structure chimique du polythiophène suite à l'apparition d'un exciton puis de la formation d'un polaron positif et négatif.</i>	43
1.15	<i>Représentation de la structure de bandes d'énergie : Anode / semi-conducteur de type p / semi-conducteur de type n / Cathode en fonction de la polarisation [27]</i>	46
1.16	<i>Les 5 étapes de la conversion photovoltaïque dans les semiconducteurs organiques</i>	48
1.17	<i>Comparaison du spectre du P3HT:PCBM et du spectre solaire (W.m⁻²)</i> . .	49
1.18	<i>Transfert photoinduit d'électron entre le P3HT et le PCBM</i>	50
1.19	<i>Structure chimique du poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)</i>	52
1.20	<i>Schéma d'un empilement constituant une cellule organique</i>	53

1.21	Diagramme de bande d'une interface métal/ semi-conducteur formant un contact ohmique.	54
1.22	Diagramme de bande d'une interface métal/ semi-conducteur formant un contact Schottky.	55
1.23	Schéma d'une hétérojonction planaire (bicouche)	56
1.24	Schéma d'une bicouche avec $L_{diff} < e < L_{cc}$. La zone hachurée indique la zone d'absorption où la majorité des photons sont convertis en charges puis récupérés dans le circuit externe.	57
1.25	Schéma d'une bicouche avec $L_{diff} < e$ et $L_{cc} < e$	57
1.26	Schéma d'une bicouche avec $e < L_{diff}$ et $e < L_{cc}$. La zone hachurée indique la zone d'absorption où la majorité des photons sont convertis en charges puis récupérés dans le circuit externe.	58
1.27	Schéma d'une bicouche avec $e < L_{diff}$ et $e > L_{cc}$. La zone hachurée indique la zone d'absorption où la majorité des photons sont convertis en charges puis récupérés dans le circuit externe.	58
1.28	Diagramme de bande d'une cellule bicouche donneur / accepteur de type : ITO/PEDOT/CuPc/C60/Al.	59
1.29	Schéma d'une hétérojonction de volume (mélange interpénétré).	60
1.30	Diagramme de bande d'une cellule : ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM Al (dopé par LiF).	61
1.31	Schéma des 5 étapes de la conversion photovoltaïque dans un mélange interpénétré	62
1.32	Evolution des records de rendements de conversion photoélectrique des cellules solaires organiques	66
2.1	Représentation de l'onde électromagnétique	75
2.2	Polarisation de \mathcal{E} en fonction de Φ	76
2.3	Onde incidente arrivant sur un empilement simple	77
2.4	Modèle d'un empilement de couches minces	80
2.5	$\left \frac{E(z,\lambda)}{E_0(z,\lambda)} \right ^2$ en fonction de la longueur d'onde (λ) et de la profondeur de l'empilement (λ). L'empilement de la cellule étudiée est : ITO (96 nm) / PEDOT (45 nm) / Poly fluorène (10 nm)/C60 (28 nm) / Al (100 nm) . . .	84
2.6	Spectre solaire AM1.5 donné par la Société Américaine de Test et Matériaux d'après la norme ASTM E892-87-1 datant de 1992 (cercle) et l'approximation polynomiale (trait plein) entre 300 et 1000 nm utilisé dans logiciel pour le fit du spectre solaire	86
2.7	Schéma de la cellule avec prise en compte de la réflexion air/substrat . . .	87
2.8	Schéma de la structure d'une cellule bicouche	89
2.9	Produit du coefficient de diffusion D des excitons par la densité d'exciton (ρ) en fonction de la profondeur du bicouche	90

2.10	Densité de courant de court circuit d'électrons ($J(n)$) et de trous ($J(p)$) en fonction de la profondeur du mélange interpénétré	94
3.1	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du PEDOT-PSS issues des mesures ellipsométriques.	101
3.2	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) de l'ITO issues des mesures ellipsométriques	102
3.3	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) de l'aluminium issues des mesures ellipsométriques	102
3.4	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du CuPc issues des mesures ellipsométriques	103
3.5	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du pentacène issues des mesures ellipsométriques	103
3.6	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du MDMO-PPV issues des mesures ellipsométriques	104
3.7	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du MEH-PPV issues des mesures ellipsométriques	104
3.8	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du P3HT issues des mesures ellipsométriques	104
3.9	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du PCBM (trait plein) et du C60 (cercles) issues des mesures ellipsométriques	105
3.10	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du pérylène- $C_{13}H_{25}$ issues des mesures ellipsométriques	105
3.11	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du mélange interpénétré P3HT:PCBM (1:1) issues des mesures ellipsométriques	106
3.12	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du mélange interpénétré MEH-PPV:PCBM 1:4 issues des mesures ellipsométriques	107
3.13	Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du mélange interpénétré MDMO-PPV:PCBM 1:4 issues des mesures ellipsométriques	107
3.14	Schéma de la zone d'absorption utile (ZAU) dans un bicouche donneur/accepteur	108
3.15	Schéma de la zone d'absorption utile (ZAU) dans une couche de mélange interpénétré donneur:accepteur dans le cas où $e_{blend} < L_{cc}$	109
3.16	Constantes optiques : n et k du PFDTBT d'après [2]	110
3.17	Schéma d'une cellule Dio-PFDTBT/C60	110
3.18	Variation de l'énergie dissipée dans la couche de PFDTBT en fonction de l'épaisseur de C60, de PEDOT:PSS et d'ITO (de gauche à droite)	112
3.19	Comparaison de la distribution spatiale de l'énergie absorbée Q dans la cellule non optimisée et dans la cellule optimisée	113
3.20	Schéma d'une cellule bicouche P5/PTCDI	114

3.21	Répartition spectrale de l'absorption dans les couches de la cellule : Verre / ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (45 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (76 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)	117
3.22	Schéma d'une cellule multijonctions	119
3.23	Schéma d'une cellule tandem Dio-PFDTBT/C60	120
3.24	Schéma de la cellule multijonctions P3HT:PCBM	123
3.25	Comparaison de la distribution de l'énergie dissipée (Q) dans la cellule tandem P3HT:PCBM optimisée et non optimisée	125
3.26	Comparaison des résultats d'optimisations des épaisseurs de cellules multijonctions P3HT:PCBM pour une épaisseur maximale de variation des couches de P3HT:PCBM égale à 120 nm.	125
3.27	Gain en % du produit $Q \times V_{co}^{multi}$ par rapport à celui d'une cellule simple P3HT:PCBM (avec une seule jonction) pour une épaisseur maximale de variation de 80, 120 et 200 nm	126
3.28	Énergie dissipée $Q(z)$ en fonction de la profondeur de la cellule pour $n=2,3$ et 4. La borne maximale de variation des épaisseurs est de 120 nm.	127
3.29	Schéma de l'empilement d'une cellule ITO/PEDOT/P3HT:PCBM /LiF/Al	130
3.30	Variation de la distribution du taux de photons absorbés (G) pour différentes épaisseurs de couche actives égales à 60, 100, 140 et 200 nm. La couche de LiF n'est pas représentée.	132
3.31	Profil du taux d'absorption de photons (a) et de la variation des densités de courant dans le mélange interpénétré pour une recombinaison par pièges avec $\tau_n = 2.10^{-7}s$ et $\tau_p = 1.10^{-6}s$ (b). La couche de LiF n'est pas représentée.	133
3.32	Variation de J_{cc} en fonction du coefficient de recombinaison bimoléculaire des charges (K)	134
3.33	Profil du taux d'absorption de photons (a) et de la variation des densités de courant dans le mélange interpénétré pour une recombinaison bimoléculaire des charges électriques avec $K = 3.10^{-13} m^3.s^{-1}$ (b). La couche de LiF n'est pas représentée.	135
3.34	Comparaison de J_{cc} modélisé et expérimental en fonction de l'épaisseur de P3HT:PCBM	136
3.35	Comparaison de J_{cc} modélisée et expérimental en fonction de l'épaisseur de P3HT:PCBM pour une recombinaison par pièges des trous ($\tau_p = 1,5 \mu s$) et de type bimoléculaire ($K = 1.10^{-13} m^3.s^{-1}$)	137
3.36	Indices de réfraction (n) à gauche et coefficient d'extinction à droite (k) des mono couches de pentacène et de pérylène (PTCDI - $C_{13}H_{27}$)	141
3.37	Indices de réfraction (n) à gauche et coefficient d'extinction à droite (k) des couches de mélange pentacène et pérylène (PTCDI - $C_{13}H_{27}$) pour différentes proportions massiques de pentacène	141
3.38	Profil du module du champ électromagnétique à 580 nm en fonction de la profondeur de la cellule et de la proportion massique de pentacène	142

3.39	<i>Répartition spectrale de l'énergie incidente en % dans la cellule bicouche et dans les cellules à base de mélanges pentacène:PTCDI – C₁₃H₂₇. (90 nm)</i>	143
3.40	<i>Schéma de l'empilement d'une cellule ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C60/BCP/Al</i>	146
3.41	<i>Spectre de rendement quantique externe montrant les deux valeurs expérimentales à 500 et 620 nm pour la cellule : ITO (100nm) / PEDOT:PSS (70 nm) / CuPc (30 nm) / C60 (50 nm) /BCP (5 nm) / Al.</i>	147
3.42	<i>Taux de génération des excitons (G) et produit de la densité d'excitons par le coefficient de diffusion ($\rho \times D$) en fonction de la profondeur de la cellule : ITO (100 nm) / PEDOT:PSS (70 nm) / CuPc(30 nm)/C60(50 nm)/BCP(5 nm)/Al (100 nm) et pour deux longueurs d'onde : 500 et 620 nm</i>	148
3.43	<i>Profil de $E ^2$ en fonction de la profondeur à 500 nm (haut) et à 620 nm (bas) et pour 20 nm de PEDOT:PSS (gauche) et 100 nm de PEDOT:PSS (droite)</i>	149
3.44	<i>Comparaison de la variation de la densité de courant de court-circuit expérimentale et modélisée en fonction de l'épaisseur de PEDOT:PSS avec $L_{diff}^{CuPc} = 37nm$ et $L_{diff}^{C60} = 19nm$. Les cellules ne possèdent pas de couche de BCP alors que les longueurs de diffusion des excitons dans la cellule modélisée sont calculées à partir des mesures spectrales expérimentales de η_{QE} d'une cellule comprenant une couche de 5 nm de BCP.</i>	150
3.45	<i>Comparaison entre la variation de la densité de courant de court-circuit expérimentale et modélisée en fonction de l'épaisseur de PEDOT:PSS avec $L_{diff}^{CuPc} = 37\text{ nm}$ et $L_{diff}^{C60} = 19\text{ nm}$. La densité de courant modélisée J_{cc}^{mod} inclut une perte de 25 % du rendement de conversion des photons en excitons.</i>	151
4.1	<i>Constantes diélectriques réelles ϵ_1 et imaginaires ϵ_2 de l'argent issues de mesures expérimentales [10] ou calculées (traits pleins) avec le modèle Drude et le modèle de Drude-Lorentz (tirets)</i>	160
4.2	<i>Interface plane séparant un milieu diélectrique de constante diélectrique ϵ_d et une couche métallique de constante diélectrique $\epsilon_m = \epsilon_1 + i \epsilon_2$</i>	161
4.3	<i>Relations de dispersion de l'énergie à l'interface Ag/verre. La constante diélectrique de l'argent ϵ_m est donnée par le modèle de Drude avec $E_p = \hbar\omega_p = 8,83\text{ eV}$.</i>	163
4.4	<i>Relation de dispersion de la fréquence des plasmons de surface à l'interface métal/air et relations de dispersion de la lumière dans le diélectrique (appelée « ligne de lumière »).</i>	164
4.5	<i>Schéma de l'empilement en configuration de Kretschmann.</i>	165
4.6	<i>Relations de dispersion de la fréquence des plasmons de surface à l'interface métal/air et métal/verre et relations de dispersion de la lumière dans le diélectrique et dans l'air pour $\theta = \frac{\pi}{2}$.</i>	166

4.7	<i>Schéma du couplage des plasmons de surface à l'interface entre une couche mince métallique et l'air par un réseau diffractant.</i>	167
4.8	<i>Relation de dispersion des plasmons de surface à l'interface air/métal en présence d'un réseau diffractant. Seuls les ordres -1, 1, 2, et -2 sont représentés.</i>	168
4.9	<i>Configuration de Kretschmann qui permet de coupler la lumière incidente avec les plasmons de surface à l'interface métal/air par l'intermédiaire d'un prisme.</i>	168
4.10	<i>Schéma du banc optique de réflectométrie</i>	169
4.11	<i>Images réfléchies par une couche d'or via un prisme en verre en fonction de l'angle d'incidence</i>	170
4.12	<i>Images réfléchies en polarisation TE et TM pour $\theta = \theta_{1c} = 12,5^\circ$</i>	171
4.13	<i>Relations de dispersion de la fréquence des plasmons de surface à l'interface Or/air et Or/verre et relations de dispersion de la lumière dans le diélectrique et dans l'air pour $\theta = \frac{\pi}{2}$.</i>	172
4.14	<i>Parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique de l'or avec $A = 9,54$, $B = 8,87$ et $C = 0,5169$.</i>	176
4.15	<i>Représentation des deux polarisations de l'onde plane incidente : TM avec E dirigé selon l'axe \vec{z} et TE avec E dirigé selon l'axe \vec{y}.</i>	177
4.16	<i>Représentation de la zone de champ proche autour d'une nanobille</i>	178
4.17	<i>Spectres d'absorption optique d'une rangée de nanobilles d'or en polarisations TE et TM</i>	179
4.18	<i>Placement des détecteurs dans le cas de la mesure de l'amplitude du champ en fonction du temps.</i>	180
4.19	<i>Amplitude du champ électrique en fonction du temps. La polarisation de l'onde plane incidente est en TM. La source est coupée à $t=20$ fs.</i>	180
4.20	<i>Répartition spatiale de l'amplitude du champ dans le plan yz pour une longueur d'onde incidente égale à 475 nm en polarisation TE (a) et pour une longueur d'onde égale à 500 nm en polarisation TM (b).</i>	181
4.21	<i>Images AFM des dépôts de nanoparticules d'or en fonction du temps d'attente avant déclenchement de la rotation de la tournette (0, 40', 4 h, 14 h) sur une surface de $400 \mu\text{m}^2$</i>	185
4.22	<i>Images AFM de dépôts de nanoparticules d'or sur des surfaces de $25 \mu\text{m}^2$ (à gauche) et de $1 \mu\text{m}^2$ (à droite). Temps d'attente avant le déclenchement de la rotation de la tournette de 40 minutes.</i>	186
4.23	<i>Images AFM de dépôts de nanoparticules d'argent sur des surfaces de $1 \mu\text{m}^2$ (à gauche) et de $400 \mu\text{m}^2$ (à droite).</i>	186
4.24	<i>Image AFM 2D et coupe 1D d'un agrégat d'un dépôt de nanoparticules d'argent. La surface scannée est de $1 \mu\text{m}^2$.</i>	187
4.25	<i>Schéma des empilements caractérisés</i>	188

4.26	<i>A+D = 1-R-T mesuré par spectrophotométrie sur des empilements : SiO₂ /nanoparticules d'argent/MEH-PPV:PCBM , SiO₂/MEH-PPV:PCBM et SiO₂/nanoparticules d'argent (NPs).</i>	189
4.27	<i>1-R-T mesurés par spectrophotométrie pour des empilements : SiO₂ /nanoparticules d'or/MEH-PPV:PCBM (50 nm), SiO₂/MEH-PPV:PCBM (50 nm) et SiO₂/nanoparticules d'or (50 nm).</i>	190

Liste des tableaux

1.1	<i>Energies de liaison des excitons dans quelques matériaux organiques et inorganiques [13, 14]</i>	41
3.1	<i>Résultats d'optimisation des épaisseurs de couches d'une cellule bicouche PFDTBT/C60</i>	112
3.2	<i>Résultats d'optimisation des épaisseurs de couches d'une cellule bicouche P5/PTCDI avec l'épaisseur de la ZAU (e_{ZAU}) égale à $50 + 10 = 60$ nm</i> . .	115
3.3	<i>Résultats d'optimisation des épaisseurs de la cellule P3HT:PCBM avec la valeur de l'énergie dissipée dans la couche de P3HT:PCBM</i>	116
3.4	<i>Résultats des optimisations de la cellule tandem bicouche PFDTBT/C60 optimisée et non optimisée</i>	121
3.5	<i>Comparaison des caractéristiques de la cellule tandem optimisée et non optimisée</i>	124
3.6	<i>Paramètres utilisés pour les modélisations.</i>	131
3.7	<i>Mesure des paramètres de la courbe $I(V)$ des cellules P3HT:PCBM en fonction de l'épaisseur de la couche active.</i>	132
3.8	<i>Paramètres de la caractéristique $I(V)$ de cellules photovoltaïques composées de mélanges interpénétrés pentacène:peryène (1:1 , 2:1 et 3:1) et d'un bicouche pentacène/peryène (mesures sous 80 mW.cm^{-2}).</i>	139
3.9	<i>Énergie dissipée dans les couches photoactives des cellules en fonction du rapport massique de pentacène et de PTCDI – $C_{13}H_{27}$</i>	143
3.10	<i>Pertes en (%) en fonction de rapport massique de pentacène et de PTCDI – $C_{13}H_{27}$</i>	144
3.11	<i>Longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) calculées avec la méthode décrite dans le chapitre 2.</i>	147
4.1	<i>Étapes de la procédure optimisée de réalisation de dépôts de nanoparticules d'or. Dans le cas de dépôts de nanoparticules d'argent l'étape 4.1 est supprimée.</i>	183
3	<i>Paramètres de l'équation du spectre solaire AM15</i>	199
5	<i>Constantes du modèle de Drude-Lorentz</i>	200

Table des notations

Notations générales

λ	Longueur d'onde incidente
e	Épaisseur de la couche
n	Indice de réfraction du milieu
k	Coefficient d'extinction du milieu
$x:y$	mélange d'un composé x et y composé de $\frac{x}{x+y}$ % de matériau x et de $\frac{y}{x+y}$ % de matériau y
$\vec{\mathcal{E}}$	Champ électrique
$\vec{\mathcal{H}}$	Champ magnétique
E	Composante tangentielle du champ électrique
H	Composante tangentielle du champ magnétique
E_g	Largeur de bande interdite d'un semiconducteur (nommée également "BandGap" ou "gap")
$G_0(z, \lambda)$	Taux de photons incidents ($m^{-3}.s^{-1}$)
$G(z, \lambda)$	Taux d'absorption des photons <u>absorbés dans la couche photoactive</u> ($m^{-4}.s^{-1}$)
$G_{exc}(z, \lambda)$	Taux de génération des excitons ($m^{-4}.s^{-1}$)
$G_{charges}(z, \lambda)$	Taux de génération des charges ($m^{-4}.s^{-1}$)
Y	Admittance optique en incidence normale
η_i	Admittance de la couche i

Constantes

$c = 299792458$ m/s	Vitesse de la lumière dans le vide
$k_B \approx 1,381.10^{-23}$ J/K	Constante de Boltzmann
$h \approx 6,626.10^{-34}$ J.s	Constante de Planck
$\hbar = h/2\pi \approx 1,05.10^{-34}$ J.s $= 6,582.10^{-16}$ eV.s	Constante de Planck réduite
$m_e \approx 0,91.10^{-30}$ kg	Masse de l'électron dans le vide
$q \approx -1,6.10^{-19}$ C	Charge des électrons dans le vide
$q \approx 1,6.10^{-19}$ C	Charge des trous dans le vide

Constantes $N_A \approx 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro

Glossaire Photovoltaïque

Paramètres	Définition française
I	Irradiance
J	Densité de courant
J_{cc}	Densité de courant de court circuit
V_{oc}	Tension de circuit ouvert
FF	Facteur de forme
η_{QE}	Rendement de conversion externe
η_{QI}	Rendement de conversion interne
J_{diff}	Densité de courant de court de diffusion
J_{cond}	Densité de courant de court de conduction
J_{cc}	Densité de courant de court circuit
E_g	Largeur de bande interdite d'un semiconducteur (nommée également "BandGap" ou "gap")
μc	Micro cristallin
mc	Multi cristallin
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus élevée
LOMO	Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse
I_p	Potentiel d'ionisation
χ	Affinité électronique
ϕ_m	Travail de sortie du métal
$E_{f,sc}$	Énergie du niveau de Fermi du semi-conducteur
$E_{f,m}$	Énergie du niveau de Fermi du métal
α	Coefficient d'absorption
L_{diff}	Longueur de diffusion des excitons
L_{cc}	Longueur de conduction des charges électriques
n	Densité d'électrons
p	Densité de trous
R	Taux de recombinaison des charges électriques
K	Coefficient de recombinaison bimoléculaire
τ	Temps de vie des charges électriques
μ_n	Mobilité des électrons
μ_p	Mobilité des trous
E	Champ électrique

Glossaire Photovoltaïque

$ E $	Champ électromagnétique
E_g	Largeur de bande interdite d'un semiconducteur (nommée également "BandGap" ou "gap")

Matériaux les plus utilisés

Al	Aluminium
ITO	Oxyde d'étain et d'indium
PEDOT :PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)
PCBM	6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester
C60	Fullerène
PCBM	Dérivé du fullerène
P5	Pentacène
PTCDI	N,N'-Dimethyl-3,4,9,10 perylenetetracarboxylic diimide
CuPc	Phtalocyanines de Cuivre

Abréviations

ZCE	Zone de charge d'espace
AFM	Spectroscopie à force atomique
IBS	Pulvérisation ionique ou "Ion beam sputtering" en anglais
ZAU	Zone d'absorption utile
Blend	Mélange interpénétré
multi	multijonction
NPs	Nanoparticules
P-I-N	Cellule composée d'un matériau donneur dopé p, d'un mélange interpénétré donneur accepteur et d'une couche de matériau accepteur dopé n
TCO	Oxyde conducteur transparent
kWh	Kilo Whatheure
pl	plasmon de surface

Introduction

Le début d'année 2008 a été marqué par le niveau record du prix du baril de pétrole qui a franchi, le mercredi 2 janvier, la barre historique et psychologique des 100 dollars à la bourse des matières premières de New York, le Nymex ¹.

Dans le contexte géopolitique mondial actuel marqué par les conflits et le terrorisme, un simple incident politique peut déclencher une hausse brutale du prix du baril. De plus, même si les avis divergent, il est désormais admis par la majorité des experts que le pic de production du pétrole sera atteint d'ici 10 à 15 ans suivi par l'épuisement progressif des ressources pétrolières mondiales.

Face à cette situation, les pays riches sont devenus plus vertueux et ont tendance à favoriser le développement des énergies renouvelables. L'augmentation de l'efficacité énergétique des moyens de transport ou des appareils ménagers est devenu un objectif majeur depuis une dizaine d'années.

L'électricité photovoltaïque fait partie des solutions envisagées pour remplacer les sources d'énergies fossiles au même titre que l'éolien, l'hydraulique, la géothermie. De plus des applications de l'électricité photovoltaïque pour des marchés de niche sont tout à fait envisageables à moyen terme, en particulier pour celles nécessitant une source d'énergie légère et peu encombrante.

Le développement ces dernières années de l'électronique organique a ouvert de nouveaux marchés. Selon une étude de NanoMarkets les ventes mondiales de matériaux électroniques organiques devraient atteindre 15,8 milliards de dollars en 2015². Le marché serait alors partagé entre trois applications principales : l'identification radiofréquence, le rétroéclairage d'écrans, ainsi que l'affichage et l'éclairage à OLED. Ces trois applications représenteraient à elles seules 80 % du marché de l'électronique organique en 2015.

En ce qui concerne le secteur photovoltaïque organique, plusieurs sociétés récemment créées comme la société Prelonic Technologies ou la société Konarka, dont l'un des membres fondateurs est A. Heeger le prix Nobel de chimie de 2000, envisagent la mise sur le marché de cellules photovoltaïques organiques dès 2010. Fin 2007 la société japonaise Dai Nippon Printing Co., Ltd. a annoncé qu'elle avait développé une cellule solaire organique, d'une efficacité de conversion de 7,1 %, imprimée sur un film plastique

¹Pétrole et inégalité, Le Monde, Editorial 2008

²Matériaux électroniques organiques : plus de 15 milliards de dollars en 2015 ?, Electronique International, 19 décembre 2007

pouvant servir de tapisserie.

Le principe de conversion des cellules photovoltaïques organiques fait intervenir plusieurs étapes spécifiques comme l'absorption des photons, la génération, la diffusion et la dissociation des excitons et le transport des charges. La compréhension de ces étapes est un élément essentiel pour le développement des cellules photovoltaïques organiques. C'est dans la poursuite de cet objectif que les travaux décrits dans ce mémoire de thèse ont été réalisés.

Dans le chapitre 1 nous présenterons le contexte et les perspectives économiques du secteur photovoltaïque. Puis nous décrirons les étapes spécifiques de la conversion dans les cellules photovoltaïques organiques, ce qui permettra de définir les termes adaptés qui seront utilisés par la suite. Un état de l'art chronologique sera aussi dressé à la fin de ce chapitre pour faire le lien entre la progression du rendement de conversion et les structures des cellules photovoltaïques organiques.

Le chapitre 2 est consacré à la description des modèles théoriques que nous avons utilisés. Nous distinguerons le modèle optique et le modèle électrique. Nous justifierons la considération d'un modèle optique dans les empilements de couches minces couplé à un modèle électrique pour modéliser les résultats expérimentaux. La modélisation du champ électromagnétique a été réalisée à partir d'un logiciel initialement pour le design de filtres interférentiels et que nous avons adapté aux calculs des propriétés optiques des cellules photovoltaïques .

Les résultats de modélisations seront présentés dans le chapitre 3. Dans la première partie de ce chapitre des résultats d'optimisation des épaisseurs des couches seront présentés à travers plusieurs exemples. Nous détaillerons en particulier l'influence de chaque épaisseur des couches de la cellule photovoltaïque sur le gain d'absorption dans la couche photoactive. Dans la seconde partie de ce chapitre, des modélisations et des résultats expérimentaux seront comparés dans le but d'évaluer les propriétés optiques et électriques de cellules réalisées. Trois structures seront plus particulièrement étudiées : une cellule composée d'une couche de mélange interpénétré de polythiophène (P3HT) et de PCBM, une cellule composée d'une couche de mélange interpénétré pentacène : dérivé du pérylène enfin un bicouche phtalocyanine de Cuivre (CuPc) / C60.

Dans le but d'augmenter l'efficacité d'absorption des photons dans les cellules photovoltaïques organiques, nous détaillerons dans le quatrième et dernier chapitre les principes de l'excitation des plasmons de surface. Deux principales configurations seront étudiées : en considérant soit une couche mince métallique ou soit un dépôt de nanoparticules métalliques. Le protocole expérimental, la caractérisation des dépôts de nanoparticules ainsi que des résultats préliminaires sur l'excitation des plasmons de surfaces dans les couches organiques seront présentés en fin de chapitre.

Chapitre 1

Généralités sur le photovoltaïque et notions de bases sur le photovoltaïque organique

Dans une première partie, nous faisons la description de la situation économique et industrielle du secteur photovoltaïque, puis nous exposons ensuite les performances actuelles des divers types de cellules photovoltaïques. Dans une seconde partie nous présentons les paramètres électriques des cellules photovoltaïques.

Dans une troisième partie, nous décrivons les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs organiques puis nous comparons, dans une quatrième partie, le principe de conversion photoélectrique des cellules photovoltaïques inorganiques et organiques.

Nous finissons ce chapitre par une description des différentes configurations de cellules photovoltaïques organiques. Enfin, l'état de l'art du rendement de conversion photoélectrique des cellules photovoltaïques organiques est donné à la fin de ce chapitre.

1.1 L'industrie photovoltaïque

1.1.1 Introduction

Aujourd'hui la production mondiale de cellules photovoltaïques est totalement dominée par la filière silicium. La figure 1.1 présente la répartition des cellules disponibles sur le marché selon leur filière de production.

Si la production photovoltaïque est composée à 90 % de cellules photovoltaïques à base de silicium, la part des autres technologies comme les cellules à base de diséléniure de cuivre et d'indium (CIS), de tellure de cadmium (CdTe) ou de couches minces de silicium est en augmentation constante. Notons que les cellules constituées de matériaux organiques sont encore au stade de recherche et développement et ne sont par conséquent pas représentées dans la figure 1.1.

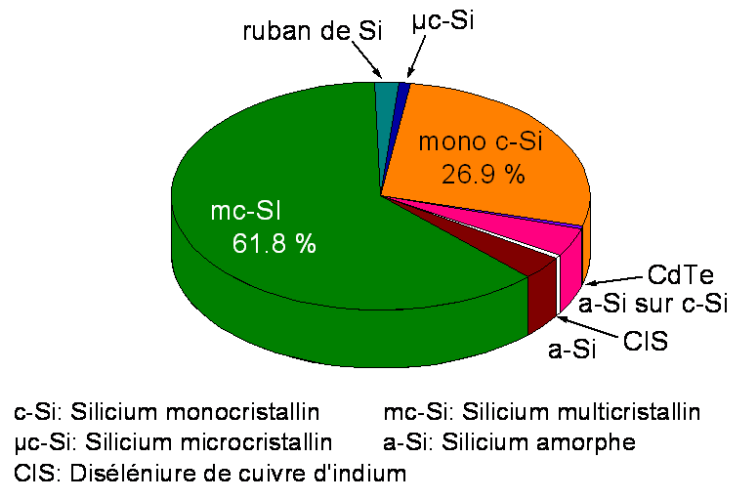


FIGURE 1.1: Répartition de la production photovoltaïque mondiale en 2006 suivant les différentes filières [1]

Néanmoins les travaux sur les cellules hybrides composées d'un semi-conducteur inorganique et d'un semi-conducteur organique, les cellules organiques et les cellules à pigments dite cellules de Graetzel se sont intensifiés ces dernières années suscitant un réel espoir de production à moyen terme. Récemment un accord entre Konarka et Toppan Forms a été signé pour accélérer la production et la mise sur le marché de cellules organiques souples et à bas coût issues de la technique brevetée Power Plastic®.

Historiquement la demande initiale en électricité photovoltaïque date des années 1960 et concernait essentiellement les programmes de l'aérospatiale. Les critères de coût des modules n'entraient pas encore en jeu. Ce n'est qu'après le choc pétrolier de 1973, qui s'est traduit par l'augmentation du prix du baril de pétrole que les états ont décidé de favoriser l'émergence de sources d'énergie autres que celles, provenant des énergies fossiles. Le photovoltaïque est donc devenu un sujet de recherche prioritaire.

Aujourd'hui, le secteur photovoltaïque est un marché à forte croissance (plus de 30 % en 2006) dopé par la diminution des coûts de production du watt photovoltaïque de plus de la moitié en dix ans. Entre 2004 et 2006 la production de l'énergie photovoltaïque mondiale a triplé (voir figure 1.2(b)) et la puissance photovoltaïque installée en Europe a atteint 3 000 MWc en 2006 soit une augmentation de 1 245,7 MWc par rapport à 2005 [2]. Cependant cette hausse est essentiellement dominée par le marché allemand dont la croissance est estimée à 1 150 MWc en 2006. En 2002, 49.3 quads (1 quad = 2.9 10¹¹ kWh) ont été consommés dans le monde. La figure 1.2(a) représente la répartition de la production mondiale en 2005 de cellules photovoltaïques en mégawatt entre l'Europe, les Etats-Unis, le Japon et le reste du monde. On constate que le Japon et l'Europe représentent à eux seuls 87 % de la production mondiale.

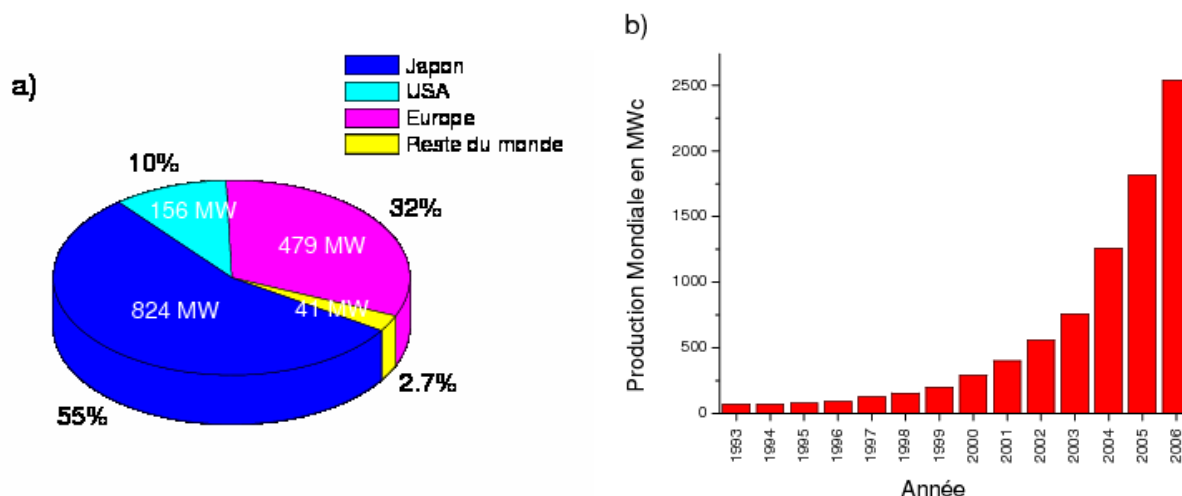


FIGURE 1.2: Répartition en % de la production en 2005 (a) et évolution (b) de la production photovoltaïque mondiale en MWc(b) [2]

1.1.2 Situation nationale

Sur le plan national, le parlement français a mis en place un plan fixant les orientations de la politique énergétique. Ce plan s'articule autour de trois mesures :

- la loi de programme fixant les orientations de la politique énergétique (dite loi POPE) qui donne priorité à l'usage de l'énergie solaire thermique et solaire photovoltaïque.
- une réduction d'impôts de 50 % sur les coûts des matériaux accordée aux particuliers qui choisissent des matériels de production d'électricité faisant appel aux sources d'énergies renouvelables.
- le rachat du surplus d'électricité photovoltaïque des particuliers fixé à 0,55 euros le kWh si intégration au bâtiment.

Ces mesures ont pour but d'inciter les acteurs du secteur de la construction immobilière à intégrer des générateurs photovoltaïques au bâtiment et surtout à augmenter la capacité photovoltaïque opérationnelle en France continentale et dans les départements d'Outre Mer. Aujourd'hui, la puissance totale délivrée par les équipements photovoltaïques uniquement installés en France continentale, est estimée à 10 MW soit une progression de 50 % par rapport à 2005 [3].

Au niveau industriel, le site de Saint Auban(04) vient d'être choisi par un consortium de capitaux privés pour implanter une usine de production massive de silicium à bas coût dès 2008 (projet Silpro). Ce projet est largement soutenu par les pouvoirs publics locaux et nationaux, signe d'un engouement politique fort vers le photovoltaïque.

La figure 1.3 montre l'évolution de la puissance des équipements photovoltaïques raccordés au réseau public en France métropolitaine et DOM-TOM depuis 1992. On constate

que l'évolution de la puissance photovoltaïque installée suit une forme exponentielle similaire à celle de la production photovoltaïque mondiale.

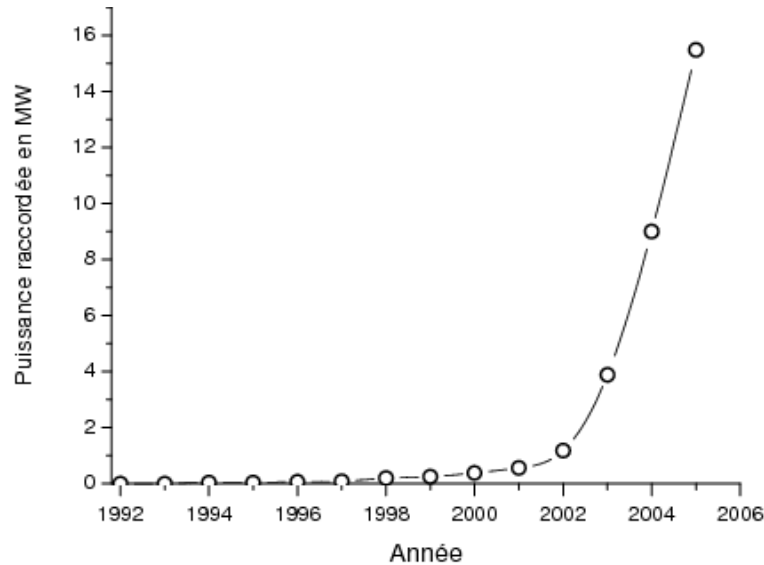


FIGURE 1.3: *Puissance cumulée (en MW) des installations photovoltaïques raccordées au réseau public en France métropolitaine et DOM-TOM*

Le prix de revient du kilowattheure (kWh) est le coût de la production d'un kilowattheure prenant en compte le coût de l'investissement (subventions déduites), de la maintenance et de la durée de vie de l'installation photovoltaïque. Pour que le projet photovoltaïque soit rentable, le tarif d'achat du kWh photovoltaïque doit être supérieur aux prix de revient de ce kWh photovoltaïque.

Pour cette raison le gouvernement français a décidé de fixer le prix de rachat de l'électricité, provenant des modules photovoltaïques intégrés au bâtiment, à 0,55 €/kWh en 2005 soit 5 fois plus que le prix de vente de l'électricité fixé à 0,11 €/kWh par l'opérateur historique EDF. Avec ce tarif de rachat de l'électricité, on estime de 5 à 8 ans le temps nécessaire pour rentabiliser une installation photovoltaïque de 3 kW installée chez un particulier en France, aide de l'état comprise.

1.1.3 Présentation des différents types de cellules photovoltaïques

Dans cette partie, nous présentons les différentes cellules photovoltaïques en donnant leurs caractéristiques principales selon le type de matériaux utilisés.

Cellules inorganiques :

- Cellule silicium :

Aujourd'hui les rendements des cellules photovoltaïques commerciales constituées de silicium polycristallin varient de 13 à 15 % alors que le rendement maximal

théorique d'une cellule photovoltaïque en silicium avec une seule bande interdite est évalué à 31% pour un spectre solaire incident $AM1.5$ de 1000 W.m^{-2} [4]. Les pertes entre la valeur théorique et la valeur expérimentale proviennent essentiellement de la conversion de l'excès d'énergie incidente en chaleur et des pertes par transferts de charges aux interfaces de chaque couche.

Longtemps le coût de purification du silicium a été un frein à la commercialisation grand public de cellules photovoltaïques. Le taux d'impuretés présent dans le silicium doit être le plus faible possible pour avoir un rendement le plus proche possible de 31% ce qui impose un coût de raffinement du silicium élevé. Pour faire face à cette contrainte divers programmes de recherches ont été consacrés à la réduction des coûts de fabrication des cellules photovoltaïques. On peut citer, par exemple, le programme français REDUCOP qui implique plusieurs équipes du CNRS, le CEA, l'entreprise Photowatt et l'ADEME. Ce programme a pour objectif de diminuer les coûts de fabrication des cellules de 25% en développant de nouveaux procédés de production des lingots, des plaques, des cellules et des modules photovoltaïques à partir de silicium multicristallin.

- Cellules en couches minces :

D'autres filières sont en cours de développement dans le secteur photovoltaïque inorganique comme les cellules dites de seconde génération composées de couches minces de matériaux inorganiques. Les matériaux photoactifs les plus utilisés en couche minces sont le silicium amorphe (a-Si), le disélénium de cuivre indium (CIS), le tellure de cadmium (CdTe). L'avantage principal des cellules photovoltaïques composées de couches minces de matériaux inorganiques est le faible coût de production par rapport à celui des cellules composées de silicium épais.

Cellules de Grätzel :

Le schéma d'une cellule de Grätzel est présenté en figure 1.4. La couche active de ces cellules est composée d'une matrice poreuse de nano-cristallites d'oxyde métallique semi-conducteur (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5) recouverte d'une monocouche de colorant (complexe de ruthenium ou de ditetrabutylammonium). En absorbant les photons le colorant va libérer un électron dans la bande de conduction de l'oxyde métallique. Le colorant oxydé va être ensuite réduit par l'électrolyte liquide qui est en général une solution d'iodure (I_2). Ces cellules ont un coût de production un peu plus élevé que les cellules photovoltaïques tout polymère mais les rendements de conversion photoélectriques avoisinent les 10%.

Cellules organiques :

L'intérêt des cellules photovoltaïques organiques est fortement lié à leur faible coût de réalisation. On estime que les cellules photovoltaïques organiques peuvent être produites à moins de $1\$/W$ et atteindre des rendements de conversion photoélectrique de 10%. Un tel

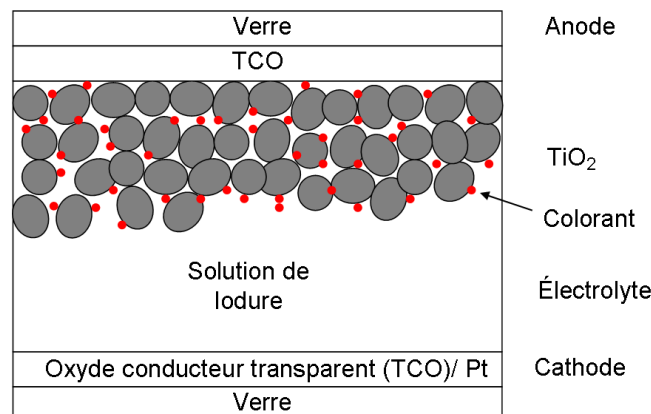


FIGURE 1.4: Schéma d'une cellule photovoltaïque de Grätzel [5]

rendement minimal associé à une durée de vie de 5 ans [6] devrait permettre à moyen terme l'utilisation des cellules organiques dans des appareils portables rechargeables comme les téléphones mobiles, les téléphones satellites ou les systèmes de navigation par satellites. Cependant, à l'heure actuelle, la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques ne dépasse pas 2500 heures en fonctionnement [7].

Néanmoins, la recherche sur les cellules photovoltaïques organiques devrait profiter des avancées et des moyens mis en oeuvre pour l'étude d'autres composants de l'électronique organique (transistors, capteurs, guides d'onde et diodes électroluminescentes organiques ("OLED")).

Cellules hybrides :

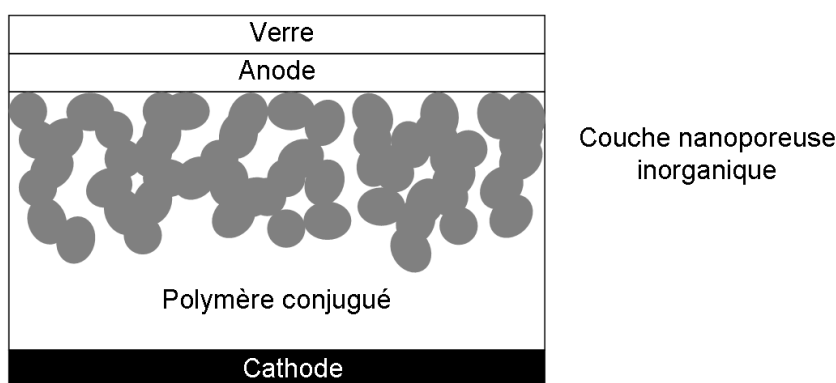


FIGURE 1.5: Structure d'une cellule hybride

Les cellules hybrides sont composées d'un semi-conducteur organique et d'un semi-conducteur inorganique comme l'oxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) ou le sélénium de cadmium (CdSe). Le rendement de ce type de cellules a réellement décollé

en 2002 en atteignant 1,7% suite au mélange de bâtonnets de CdSe avec un polymère conjugué le poly(3-hexylthiophene) (P3HT) [8]. Récemment des chercheurs de Lausanne ont obtenu avec des cellules hybrides des rendements dépassant les 4% [9]. La structure d'une cellule hybride est présentée sur la figure 1.5.

Le principal avantage de ces cellules par rapport aux cellules organiques est l'absence de 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) ou de fullerène (C60) qui sont les matériaux les plus sensibles à l'oxygène, ce qui permet d'améliorer nettement la stabilité des cellules à l'air ambiant. De plus ces cellules bénéficient des qualités des matériaux organiques comme la souplesse et la facilité de mise en forme et des qualités des matériaux inorganiques comme les mobilités élevées des charges électriques.

1.2 Paramètres électriques

1.2.1 Spectre solaire

Le spectre solaire s'apparente au rayonnement d'un corps noir à 5780 K. Il est légèrement modifié dans l'UV à cause de l'absorption de l'ozone ou des poussières et dans l'infrarouge à cause des bandes d'absorption de l'eau lors de la traversée de la couche atmosphérique.

La nomenclature du spectre solaire est définie selon des normes internationales ASTM. Le terme AM_x désigne la masse d'air et l'indice x fait référence à la distance traversée par les rayons lumineux avant d'atteindre la surface terrestre. Le nombre x est défini par la relation :

$$x = \frac{1}{\sin(\theta)} \quad (1.1)$$

où θ est l'angle entre l'horizon et la direction du rayonnement du soleil supposé unidirectionnel.

Le spectre solaire AM_0 de masse d'air nulle est le spectre incident reçu avant la couche atmosphérique. Généralement on utilise le spectre solaire $AM_{1.5}$ pour caractériser les cellules photovoltaïques. La répartition spectrale du spectre solaire $AM_{1.5}$, pour une densité de flux de $1000W.m^{-2}$ est donnée en figure 1.6.

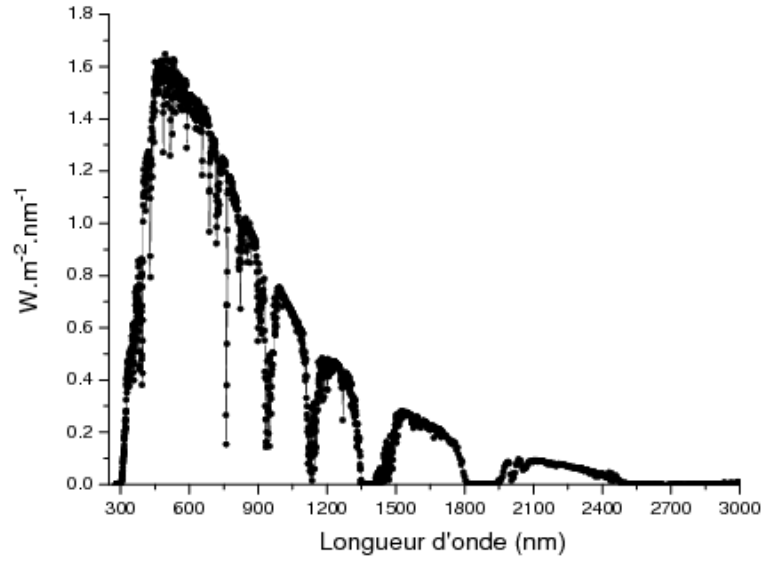


FIGURE 1.6: Répartition spectrale du spectre solaire $AM_{1.5}$

1.2.2 Caractéristique densité de courant/tension $J(V)$

Le moyen le plus pratique et rapide pour caractériser les paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque est l'acquisition de la caractéristique $J(V)$.

L'analyse graphique de cette courbe donne accès aux paramètres clefs de la cellule notamment ceux qui permettent de calculer le rendement externe de conversion photo-électrique d'une cellule solaire photovoltaïque qui est donné par la relation :

$$\eta_{QE} = \frac{J_{cc} V_{co} FF}{P_{inc}} \quad (1.2)$$

où

- P_{inc} est la puissance solaire incidente qui s'exprime en $W.m^{-2}$
- V_{co} est la tension de circuit ouvert qui correspond à la tension sous éclairement mesurée aux bornes de la cellule en circuit ouvert. La V_{co} s'exprime en V .
- J_{cc} est la densité de courant de court circuit. Elle correspond à la densité de courant mesurée sous éclairement et débitée dans le circuit extérieur en l'absence de polarisation extérieure. J_{cc} s'exprime en $mA.cm^{-2}$.

Un exemple de caractéristique $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque est donné en figure 1.7. La courbe en pointillés et la courbe en trait plein sont respectivement la mesure sous obscurité et sous éclairement de la densité de courant en fonction de la polarisation (caractéristique $J(V)$) d'une cellule photovoltaïque au silicium. Sur la courbe sous éclairement la densité de courant de court circuit J_{cc} est de $14 mA.cm^{-2}$ et la tension de circuit ouvert V_{co} est de $0,5 V$.

On appellera J_{max} et V_{max} les coordonnées du point correspondant à la puissance maximale P_{max} de la courbe $J(V)$ qui correspond à la valeur maximale du produit $J \times V$

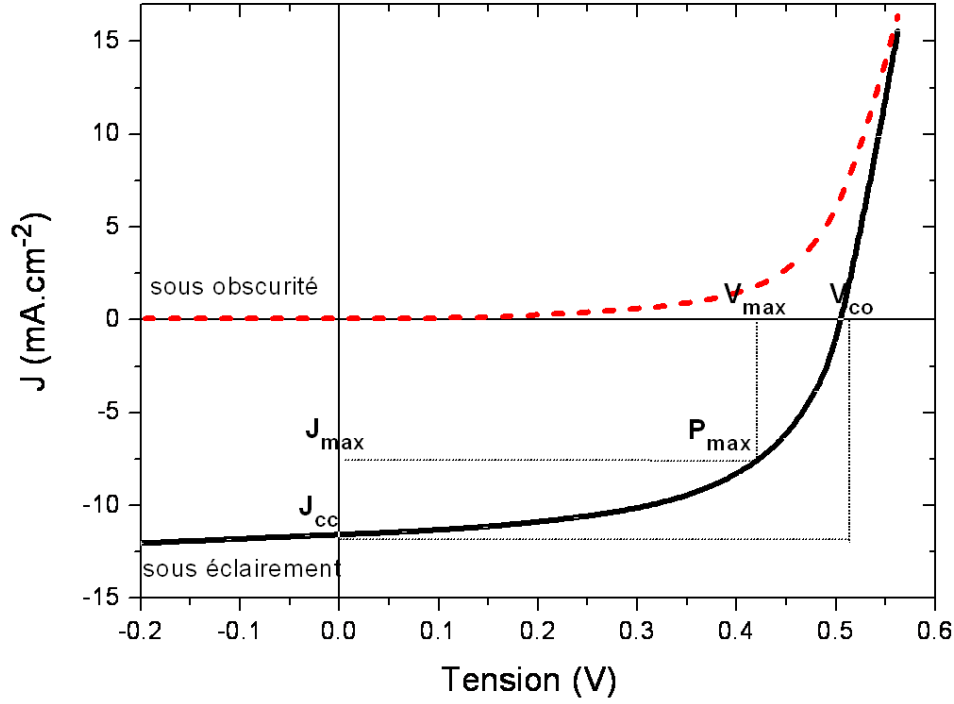


FIGURE 1.7: Caractéristique $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque

pour $0 < V < V_{co}$ (J_{max} et V_{max} ne doivent pas être confondus avec J_{cc} et V_{co}). Le facteur de forme (FF) est égal au rapport de la puissance maximale $P_{max}(J_{max}, V_{max})$ sur le produit $J_{cc} \times V_{co}$ soit $FF = \frac{P_{max}}{J_{cc} \times V_{co}} = \frac{(J \times V)_{max}}{J_{cc} \times V_{co}}$.

Par convention, on partage la courbe $J(V)$ en quatre zones en fonction de la valeur du produit $J \times V$. Par exemple quand la puissance $P = J \times V$ est négative la cellule fournit de l'énergie au circuit extérieur et quand P est positif la cellule consomme de l'énergie. Ainsi les quatre zones, appelées quadrans, sont définies par :

- $V > 0$ et $J > 0$ la puissance est positive : cas d'une diode qui laisse passer le courant suite à l'application d'une polarisation. Dans ce cas le nombre de charges injectées est largement supérieur aux charges photogénérées.
- $V > 0$ et $J < 0$ la puissance est négative : l'énergie fournie par la cellule alimente le circuit extérieur, c'est le cas des cellules photovoltaïques.
- $V < 0$ et $J < 0$ la puissance est positive : cas d'un photodétecteur. Le transport des charges injectées est défavorisé par la nature des semi-conducteurs. Le courant mesuré, qui a le même sens que la polarisation, est issu uniquement des charges photogénérées ce qui garantit la sensibilité du détecteur.
- $V < 0$ et $J > 0$: cette zone ne correspond à aucun régime de fonctionnement.

1.3 Propriétés des semi-conducteurs organiques

1.3.1 Présentation des semi-conducteurs organiques

Les matériaux organiques semi-conducteurs se classent en deux catégories : les petites molécules et les polymères conjugués. Les propriétés optiques et électriques de ces matériaux sont proches et c'est la technique de dépôt qui différenciera les petites molécules organiques des polymères conjugués.

Contrairement aux matériaux inorganiques dopés les matériaux organiques ne possèdent pas de porteurs minoritaires. La nature des semi-conducteurs se détermine par leur affinité électronique. Ainsi les semi-conducteurs organiques donneurs d'électrons se caractérisent par une faible affinité électronique et les semi-conducteurs organiques accepteurs d'électrons se caractérisent par une forte affinité électronique.

Dans le cas des cellules photovoltaïques, nous considérerons que les semi-conducteurs donneurs d'électrons sont des conducteurs de trous (de type p) avec une valeur élevée de la mobilité des trous (μ_p) par rapport à celle des électrons (μ_n) et les semi-conducteurs accepteurs d'électrons sont des conducteurs d'électrons (de type n) avec une valeur élevée de la mobilité des électrons (μ_n) par rapport à celle des trous (μ_p). La figure 1.8 référence les polymères conducteurs les plus utilisés dans l'électronique organique. La particularité des polymères conjugués est leur solubilité dans la plupart des solvants polaires.

1.3.2 Polymères conjugués

La majorité des polymères conjugués sont des donneurs d'électrons. Dans la famille des polymères conjugués, on distingue trois familles principales (voir figure 1.8) :

- Les poly(p-phenylene vinylene)(PPV) dont les dérivés les plus connus sont le poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et le poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1-4-phenylene vinylene] (MDMO-PPV).
- Les polythiophènes (PT) résultant de la polymérisation des thiophènes et qui sont des hétérocycles de soufre. Les dérivés les plus connus sont le poly(3-hexylthiophene) (P3HT) et le poly(α -sexithiophene).
- Les polyfluorènes parmi lesquels le poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8,7,8-di-2-thienyl-2,8,18,38-benzothiadiazole)] (PFDTBT) est un dérivé.

Polymères donneurs d'électrons (type p) :

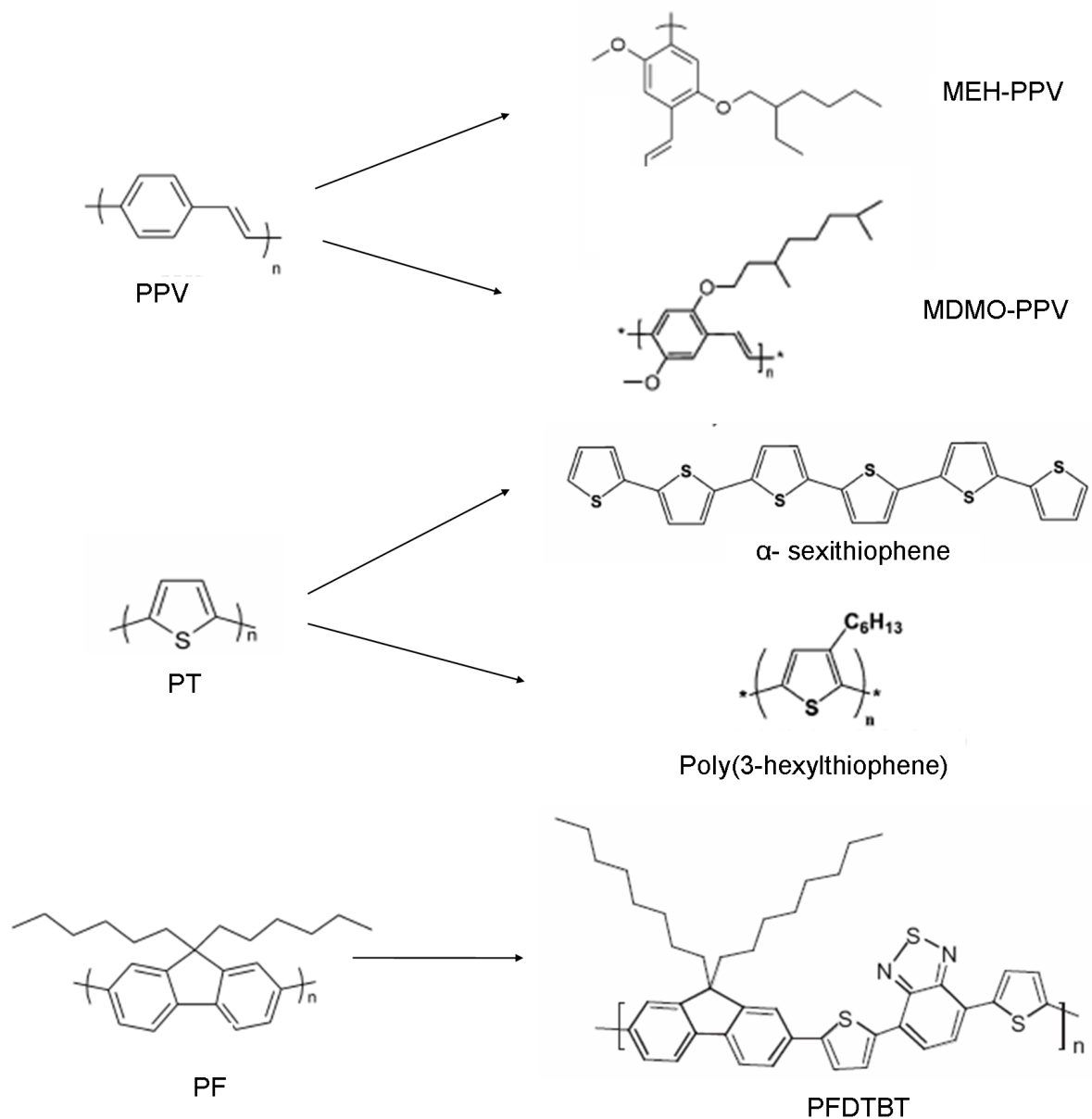


FIGURE 1.8: Exemples de polymères conjugués couramment utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques (à droite les dérivés)

1.3.3 Petites molécules

Les petites molécules se caractérisent par leur faible masse moléculaire qui ne dépasse pas quelques milliers d'unités de masse atomique. Les petites molécules sont généralement déposées par évaporation thermique.

Il existe peu de matériaux accepteurs d'électrons utilisables dans les cellules photovol-

taïques organiques. Cela s'explique par le fait que ces matériaux contribuent à la fois à la dissociation des excitons et au transport des charges électriques. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons doivent donc posséder à la fois :

- une mobilité des électrons élevée
- une affinité électronique (χ_A) plus élevée que celle du semi-conducteur donneur :
 $\chi_{\text{accepteur}} > \chi_{\text{donneur}}$
- une affinité électronique (χ_A) très proche du travail de sortie de la cathode (W_{cathode}) :
 $\chi_A \approx W_{\text{cathode}}$

Les matériaux qui répondent positivement à ces critères sont les suivants :

- La molécule de C60 appelée fullerène qui est composée de 60 atomes de carbone et dont la forme sphérique est proche de celle d'un ballon de football. Le C60 a été découvert par H. Kroto, R. Smalley et R. Curl ce qui leur a valu le prix nobel de chimie en 1996. La recherche sur le C60 est également à l'origine de la découverte des nanotubes de carbone.
- Le PCBM qui est un dérivé du fullerène dont la structure chimique a été modifiée pour le rendre soluble.
- Le pérylène qui est un noyau aromatique d'hydrocarbures de formule chimique $C_{20}H_{12}$. Les dérivés les plus utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques sont le N,N'-Diméthyl-3,4,9,10 perylenete-tricarboxylic diimide (PTCDI) qui est un dérivé du pérylène avec deux atomes d'azotes, deux atomes d'oxygènes et deux groupes méthyles (CH_3) et le perylene-3,4,9,10- tetracarboxylic- dianhydride (PTCDA) qui est un dérivé du pérylène avec six atomes d'oxygène.

Le PCBM et le C60 sont les matériaux accepteurs d'électrons les plus utilisés en électronique organique.

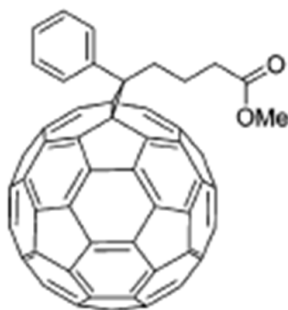
Les petites molécules donneuses d'électrons sont beaucoup plus nombreuses que les molécules accepteuses d'électrons. On distingue le pentacène (P5) qui est une chaîne aromatique d'hydrocarbures composée de cinq noyaux benzéniques et les phtalocyanines de métal (MPc) qui sont composées de quatre groupes isoindoles ($C_8 - H_7$) liées par huit atomes d'azote qui forment une chaîne conjuguée avec un atome de métal au centre.

La structure moléculaire des petites molécules les plus utilisées dans les cellules photovoltaïques est donnée en figure 1.9.

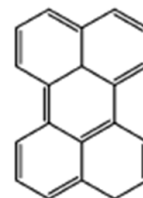
Molécules accepteuses d'électrons (type n):



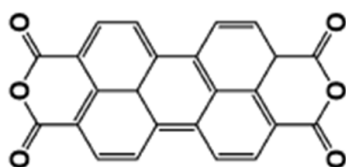
C60



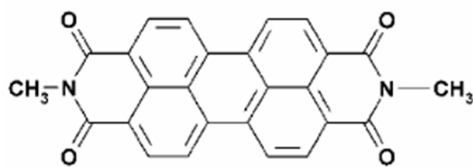
PCBM



Perylène

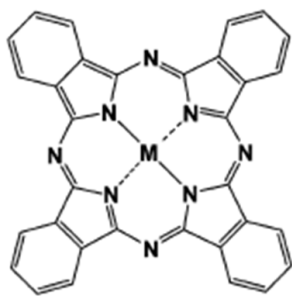


PTCDA

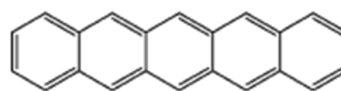


Me-PTCDI

Molécules donneuses d'électrons (type p):



Phtalocyanine de métal



Pentacène

FIGURE 1.9: Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques

1.3.4 Photoexcitation dans les matériaux photovoltaïques

Introduction

Dans les années 1950, l'utilisation des matériaux organiques n'était envisagée que pour des applications utilisant leurs propriétés photoconductrices. Pendant longtemps les

matériaux organiques ont été considérés comme des isolants et ce n'est qu'à partir des années 1970 que les chimistes ont orienté leurs recherches vers le contrôle des propriétés mécaniques, optiques et électriques des polymères via la modification de leur structure chimique. La découverte d'un polymère inorganique le polynitrure de soufre (SN) et la mesure de sa conductivité à 10^3 S.cm^{-1} marque le début de l'intensification de la recherche sur les polymères conducteurs. En 1974, H. Shirakawa réussit la synthèse du premier film de polyacétylène. Puis en 1977, Heeger, A.G Mc Diarmid et H. Shirakawa rendent le film de polyacétylène conducteur en le dopant par injection d'un réducteur tel que l'iode (I_2). La conductivité du polyacétylène dopé est alors de 10^3 S.cm^{-1} soit 8 ordres de grandeurs plus élevée que le polyacétylène non dopé.

Cette découverte va ouvrir la voie à de nombreux travaux sur les polymères conjugués conducteurs dopés par oxydoréduction. Les premiers polymères conducteurs comme le polyacétylène se dégradent rapidement au contact de l'air ambiant rendant très difficile leur utilisation dans des produits industriels. Les chimistes ont alors synthétisé des polymères plus stables comme les polyphénylènes vinylènes (PPV) et les dérivés du polythiophène (PT).

Bandes d'énergie

Dans cette partie, nous allons décrire la formation des bandes d'énergie dans les semi-conducteurs organiques ainsi que l'interaction de la lumière avec les polymères qui est à l'origine de l'effet photovoltaïque dans ces matériaux.

On définit l'orbitale atomique comme une zone de l'espace où la probabilité de trouver un électron autour du noyau est de 95%. Les orbitales atomiques dépendent de la fonction d'onde de l'électron qui est déterminée par l'équation de Schrödinger. Pour une molécule, les états électroniques moléculaires sont développés en combinaisons linéaires de produits anti-symétriques de fonctions à un électron. Les composantes spatiales de ces fonctions à un électron sont appelées orbitales moléculaires et sont exprimées sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, comme si chaque atome était isolé et qu'on sommat leurs orbitales.

Prenons l'exemple de la molécule de l'éthylène (figure 1.10) constitué de deux atomes de carbone et de quatre atomes d'hydrogène. Chaque atome de carbone possède quatre électrons de valence dont l'un forme une liaison σ avec l'autre atome de carbone, deux autres forment des liaisons sp^2 avec les atomes d'hydrogène et le quatrième électron est disponible pour participer à la liaison π . La formation de la liaison π est assurée par les électrons des orbitales atomiques de type $2p_z$ centrées sur les atomes de carbone. Le recouvrement partiel de deux orbitales $2p_z$ dans la molécule d'éthylène est schématisée sur la figure 1.10. Ce recouvrement d'orbitales de même énergie mène à la création de deux orbitales moléculaires ; en terme d'énergie on parle de phénomène d'hybridation des niveaux énergétiques.

L'orbitale moléculaire la plus stable sera peuplée par les deux électrons partagés par

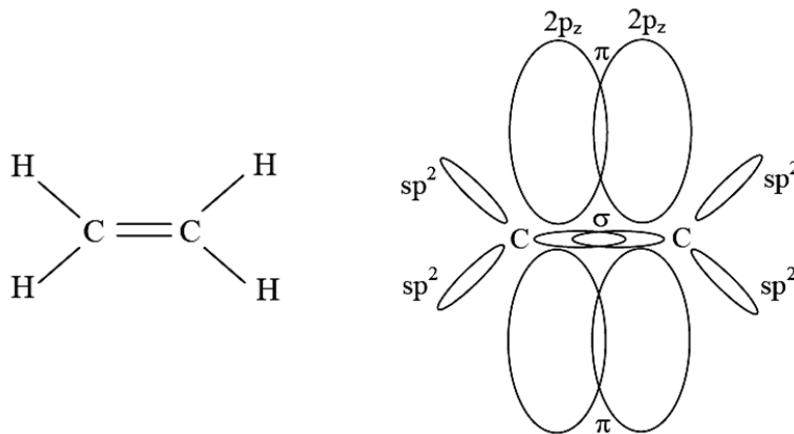


FIGURE 1.10: *Recouvrement des orbitales $2p_z$ dans la molécule de polyéthylène*

les deux atomes de carbone et l'autre sera vide. Les fonctions d'onde et la configuration électronique de l'orbitale atomique π liante et antiliante occupées par les électrons dans la molécule de polyéthylène sont schématisées sur la figure 1.11.

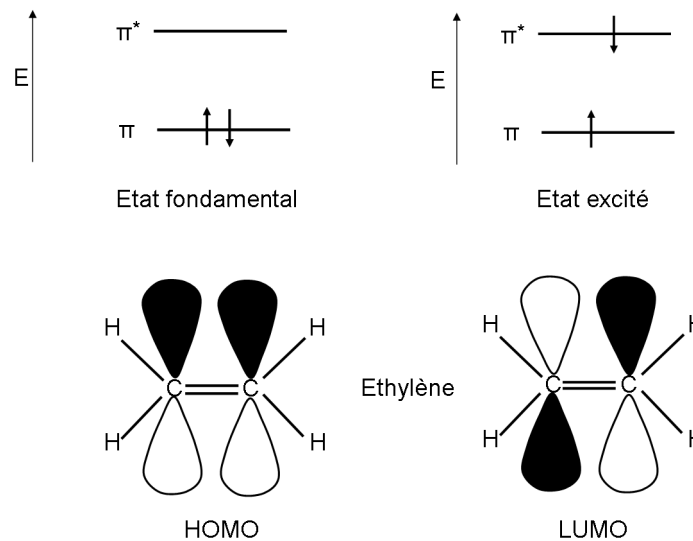


FIGURE 1.11: *Configuration électronique de l'état fondamental et de l'état excité et de la fonction d'onde des orbitales HOMO et LUMO de la molécule d'éthylène*

Dans le cas où l'on a une chaîne de polymère de N atomes de carbone le recouvrement des orbitales $2p_z$ conduit à la formation de N orbitales moléculaires π . D'après le principe d'exclusion de Pauli un même état ne peut être occupé par plus de deux électrons de spins opposés et les orbitales sont toujours occupées selon la configuration de plus basse énergie ce qui implique que seules les $N/2$ orbitales moléculaires les plus basses seront occupées.

Ainsi pour une très longue chaîne de polymère les niveaux d'énergie se regroupent en

conservant un gap entre les niveaux de basse énergie et les niveaux de haute énergie. Il se forme ainsi une bande d'énergie de conduction occupée par les états de plus haute énergie et une bande de valence occupée par les états de basse énergie. L'orbitale moléculaire la plus basse des états de haute énergie est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et l'orbitale moléculaire la plus haute des états de basse énergie est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).

Au niveau de la structure moléculaire des polymères conjugués, la fonction d'onde de l'orbitale LUMO se caractérisera par une alternance de liaisons simples liantes et doubles antiliantes alors que la fonction d'onde de l'orbitale HOMO se caractérisera par une alternance de liaisons simples antiliantes et doubles liantes.

Le gap entre l'énergie de la HOMO et celui de la LUMO correspond à la largeur de la bande interdite. La figure 1.12 compare les niveaux des orbitales de la LUMO et HOMO des principaux matériaux organiques conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques. La valeur de la bande interdite du P3HT est de 1,7 eV soit l'une des valeurs les plus faibles des polymères conjugués.

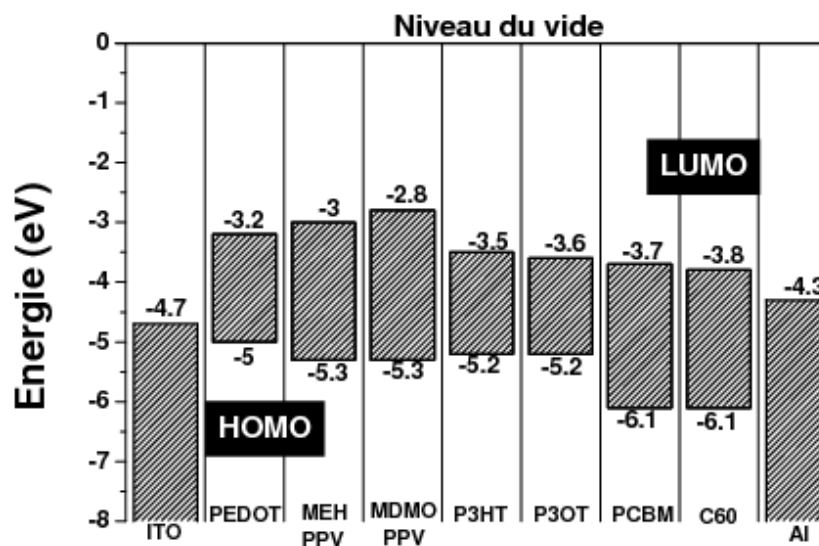


FIGURE 1.12: Diagrammes des bandes d'énergie des polymères conjugués et des accepteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques [10, 11]

Notions d'excitons

Les matériaux organiques conjugués peuvent être considérés comme des semi-conducteurs à bande interdite large. La particularité des semi-conducteurs organiques est que la charge photogénérée ne passe pas instantanément dans la bande de conduction. En effet la force d'attraction de Coulomb entre deux charges électriques q_1 et q_2 est donnée par la relation :

$$\overrightarrow{F_{Coulomb}} = \frac{q_2 q_1 \vec{r}}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3}$$

Or dans les semiconducteurs organiques la valeur de la constante diélectrique ϵ est

1.3 Propriétés des semi-conducteurs organiques

faible ce qui implique que la force d'attraction de Coulomb entre deux charges électriques est élevée. L'absorption des photons va donc créer une paire électron-trou fortement liée appelée exciton. Les excitons sont mobiles, électriquement neutres et fortement localisés. Ils sont photogénérés dans la plupart des semi-conducteurs organiques et aussi dans les semi-conducteurs inorganiques mais avec une énergie de liaison beaucoup plus faible.

Il existe deux types d'excitons :

- les excitons de G. H. Wannier qui font référence à une paire électron-trou liée par une interaction faible
- les excitons de Frenkel qui correspondent à une paire électron-trou fortement liée

On considère que dans les matériaux organiques les excitons sont de la forme des excitons de Frenkel [12].

L'énergie de liaison d'une paire électron-trou dans le silicium est comparée à celle de différents matériaux organiques dans le tableau 1.1. On remarque que l'énergie de liaison dans le MEH-PPV et dans le CuPc est beaucoup plus élevée que dans le silicium.

Matériaux	Énergies de liaisons des excitons (meV)
Si	14.7
AlQ ₃	400
MEH-PPV	350
CuPc	600
PTCDA	400

TABLE 1.1: *Energies de liaison des excitons dans quelques matériaux organiques et inorganiques [13, 14]*

1.3.5 Dissociation des excitons par transfert de charges

Seule une énergie incidente supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton peut dissocier un exciton. Il existe plusieurs causes de dissociation d'un exciton comme la collision entre excitons, l'excitation thermique, la présence d'un défaut ou d'une impureté ou encore le champ électrique local présent aux interfaces. Cependant la présence de défauts ou l'excitation thermique ne sont pas suffisants pour dissocier l'ensemble des excitons dans les cellules photovoltaïques.

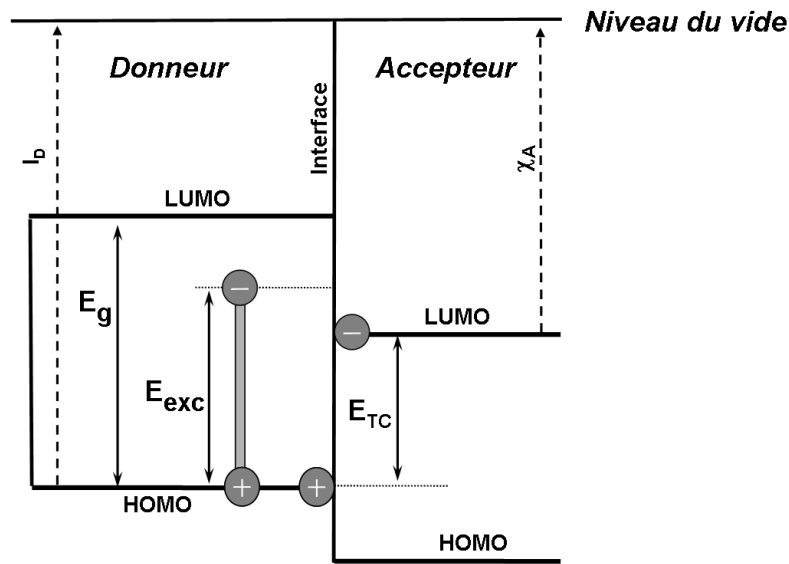
Une autre possibilité est la dissociation par transfert de charge à l'interface donneur/accepteur. La dissociation par transfert de charges peut être réalisée si le potentiel d'ionisation (I_D) du donneur est moins élevé que le potentiel d'ionisation de l'accepteur (I_A) et que l'affinité électronique du donneur χ_D est moins élevée que celle de l'accepteur (χ_A).

Prenons l'exemple d'une interface donneur/accepteur avec le potentiel d'ionisation (I_D) du donneur moins élevé que l'affinité électronique de l'accepteur (χ_A). On aura transfert de charge et donc dissociation de l'exciton lorsque l'énergie de l'exciton, égale à l'énergie de gap moins l'énergie de liaison des excitons ($E_{exc} = E_g - E_{liaison}$), sera plus élevée que l'énergie de transfert de charge (E_{TC}) égale au potentiel d'ionisation du donneur moins l'affinité électronique de l'accepteur [15] c'est à dire :

$$E_{exc} > E_{TC} \quad (1.3)$$

soit $E_g - E_{liaison} > I_D - \chi_A$

Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques on considérera que l'étape de dissociation des excitons est uniquement réalisée par transfert de charge aux interfaces donneur/accepteur. Les conditions de dissociation des excitons par transfert de charges sont résumées dans la figure 1.13



Dissociation par transfert de charges si $E_{exc} > E_{TC}$

FIGURE 1.13: Conditions de dissociation des excitons par transfert de charges à l'interface donneur/accepteur.

1.3.6 Polaron et transport de charges :

Notion de polaron

Dans cette partie nous allons présenter la formation des polarons qui assure le transport de charges dans les semi-conducteurs organiques non dopés.

Après la photoexcitation, l'exciton produit peut se désexciter soit par photoluminescence soit par transfert de charge vers la chaîne voisine ou vers le segment voisin de la chaîne conjuguée. Le transfert de charge entraîne une réorganisation de la structure du

1.3 Propriétés des semi-conducteurs organiques

polymère et la création d'un défaut appelé polaron qui va modifier la structure des bandes d'énergie.

Dans le cas du transfert de charge à la suite de la création d'un exciton, il y aura formation d'une paire de polarons constituée d'un polaron positif et d'un polaron négatif [16] qui correspondent à la formation de charges localisées sur quelques chaînes de polymère ou sur quelques segments conjugués voisins. Cette paire de polarons issue du même exciton est appelée paire géminée. La force d'interaction de la paire de polarons s'étend généralement sur quelques unités seulement.

Par exemple la réorganisation de la structure du polythiophène suite à la formation d'un exciton et d'un polaron positif et négatif est présentée sur la figure 1.14.

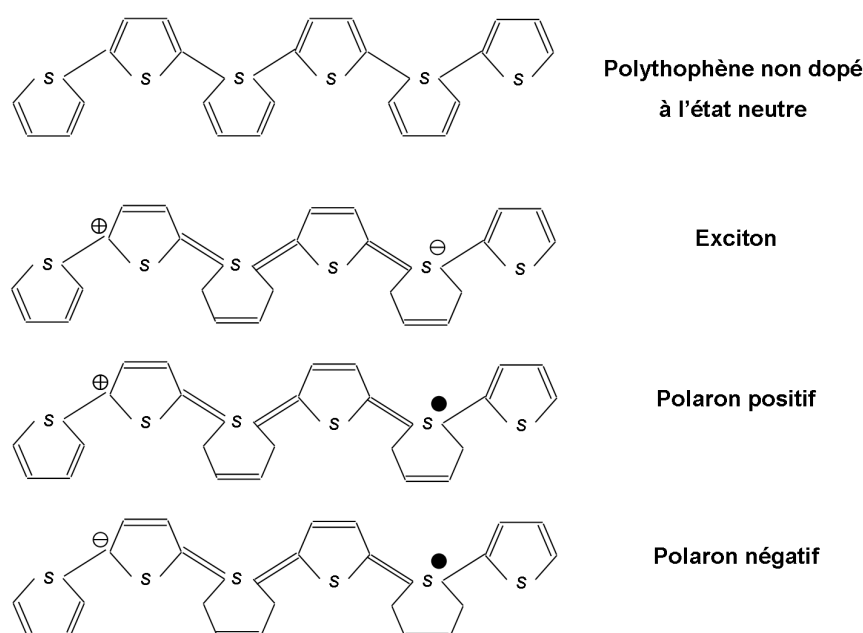


FIGURE 1.14: Modifications de la structure chimique du polythiophène suite à l'apparition d'un exciton puis de la formation d'un polaron positif et négatif.

Après dissociation de l'exciton et formation de la paire de polarons, les charges électriques doivent traverser les couches photoactives pour être collectées aux électrodes. Le transport électronique dans les semi-conducteurs organiques est assuré par le saut des polarons. Le modèle de transport par déplacement des électrons libres de la bande de conduction entre des états délocalisés applicable au semi-conducteurs inorganiques n'est plus valide. Cette conduction le long de la chaîne de polymère se fait principalement grâce aux liaisons π et la conduction entre différentes chaînes de polymère par le recouvrement des orbitales p_z de plusieurs chaînes voisines. Les électrons participants aux liaisons π présents entre les atomes de carbone de la chaîne carbonée se déplacent à l'intérieur du nuage d'électrons issu des liaisons π et confère aux polymères conjugués leurs propriétés conductrices à l'inverse des électrons de valence participants aux liaisons σ qui assurent la rigidité de la chaîne de polymère.

Notion de mobilité des charges électriques

L'arrangement des chaînes de polymères est souvent mal contrôlé lorsque les couches sont obtenues par des techniques de dépôt « bas coût » comme le spin coating. De plus, les couches de polymères conjugués sont composées en majorité de phases amorphes. Il en résulte que les propriétés extrinsèques des semi-conducteurs organiques déposés par spin coating telles que la cristallinité et la morphologie sont moins bonnes que dans les semi-conducteurs inorganiques. Les propriétés électriques des semi-conducteurs organiques dépendent essentiellement de la mobilité des charges électriques. La mobilité des charges électriques (μ) est la vitesse de déplacement des porteurs de charges en présence d'un champ électrique. Cette mobilité est liée à la conductivité par la relation $\sigma = ne\mu$ où n est la densité de porteurs de charges et e est la charge des porteurs. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la mobilité des charges électriques dans les semi-conducteurs organiques :

- Les mesures par temps de vol consistent à photogénérer des charges électriques en appliquant une impulsion laser très courte de quelques nanosecondes sur la face avant d'une cellule photovoltaïque (coté anode transparente) et de mesurer le temps mis par les charges pour traverser la couche de polymère sous l'application d'une polarisation externe [17]. La mobilité mesurée est égale à $\frac{d^2}{Vt_{tr}}$ où V est la polarisation appliquée (V), d est l'épaisseur du film et t_{tr} est le temps de traversée des charges électriques. L'inconvénient principal de cette méthode de mesure est la nécessité d'utiliser des épaisseurs plus élevées que les épaisseurs des couches utilisées dans les cellules photovoltaïques car le temps de traversée des charges électriques doit être beaucoup plus long que la durée de vie des charges.
- La mesure CEPV (Carrier Extraction by Pulsed Voltage) [18] est réalisée dans les mêmes conditions que la mesure par temps de vol. La particularité de cette méthode est l'application d'un délai très court entre l'impulsion laser et la polarisation externe. Ce délai permet de faire varier le temps entre la photogénération des charges et la mesure du photocourant sous polarisation externe et laisse libre les porteurs de charges de se relaxer avant leur extraction.
- La méthode SCLC (Space Charge Limited Current) qui consiste à ajuster, dans la zone de transport de charges limitée par la charge d'espace (SCLC), la courbe $J(V)$ modélisée avec l'équation de Mott et Gurney (1.4) avec la courbe expérimentale.

$$J = \frac{9\epsilon\epsilon_0\mu_p}{8L^3} V_a^3 \quad (1.4)$$

Avec V_a la polarisation appliquée et ϵ_0 et ϵ qui sont respectivement la permittivité du vide et du semi-conducteur organique.

La mobilité dépend de la morphologie des couches et de la présence de défauts structuraux ou d'impuretés. La mobilité des porteurs de charges est plus faible dans les longues

chaînes de polymères que dans les petites molécules. Par exemple la mobilité des électrons dans le PCBM est de $3.10^{-7} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ et celle des trous dans le P3HT est de $2.10^{-8} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ [19]. La faible valeur des mobilités des charges électriques dans les matériaux organiques limite l'épaisseur des couches organiques à une centaine de nanomètres environ.

Le rendement de conversion externe de la cellule (η_{QE}) est limité par les recombinaisons de charges électriques. La recombinaison des charges électriques dans les matériaux organiques est à l'origine de nombreuses études [20, 21, 22, 23, 24]. Aujourd'hui deux types de mécanismes de recombinaisons ont été identifiés dans les couches organiques. On distingue la recombinaison entre charges issues du même exciton, c'est à dire la recombinaison des charges géminées et la recombinaison des charges non géminées qui concerne tous les autres cas (comme la recombinaison entre un électron et un trou lors de l'étape de transport des charges électriques jusqu'aux électrodes). La nature des recombinaisons des charges, géminée ou non géminée, dans les couches organiques est encore le sujet de nombreux débats [25, 26].

1.3.7 Diagramme de Bande

Le travail de sortie de l'anode sera noté W_a et celui de la cathode W_c , l'énergie du niveau de Fermi du donneur d'électrons sera notée $E_{F,p}$ et l'énergie de l'accepteur d'électrons sera notée $E_{F,n}$. Le diagramme de bande dépend de la polarisation appliquée V_a . En l'absence de polarisation il existe un potentiel interne. La valeur du potentiel interne dépend de la différence des travaux de sortie des électrodes : $E_{int} = -\overrightarrow{grad}(V_{int})$ et $V_{int} = \frac{W_a - W_c}{q}$.

En appliquant une polarisation externe V_{ext} opposée à la polarisation interne V_{int} on réduit la différence de potentiel $V = V_{ext} + V_{int}$ entre les énergies des bandes LUMO et HOMO à chaque interface électrode/ semi-conducteur ce qui a pour effet de réduire les pentes des bandes HOMO et LUMO et donc le courant de conduction ($J_{cc} = n(z)q\mu_n E$ pour les électrons) comme $E = -\overrightarrow{grad}(V)$. On distinguera 4 cas selon la polarisation :

- $V=0$

En l'absence de polarisation l'alignement des niveaux respectifs de Fermi conduit à l'inclinaison des énergies de la HOMO et LUMO et à la création d'un champ électrique car $E = -\overrightarrow{grad}(V)$ qui est à l'origine du courant de conduction d'après la relation $j_{cond} = qp\mu_p E$ qui s'applique aux trous. Le courant de conduction étant dirigé dans le même sens que le courant de diffusion ils s'ajoutent pour créer un courant de fuite.

- $|V_a| = |V_{int}|$

Pour une polarisation égale à l'opposée du champ interne le champ électrique devient constant car les pentes des énergies de la HOMO et la LUMO sont plates. Il en résulte que le courant de conduction est nul. En régime des bandes plates le courant est dominé exclusivement par le courant de diffusion.

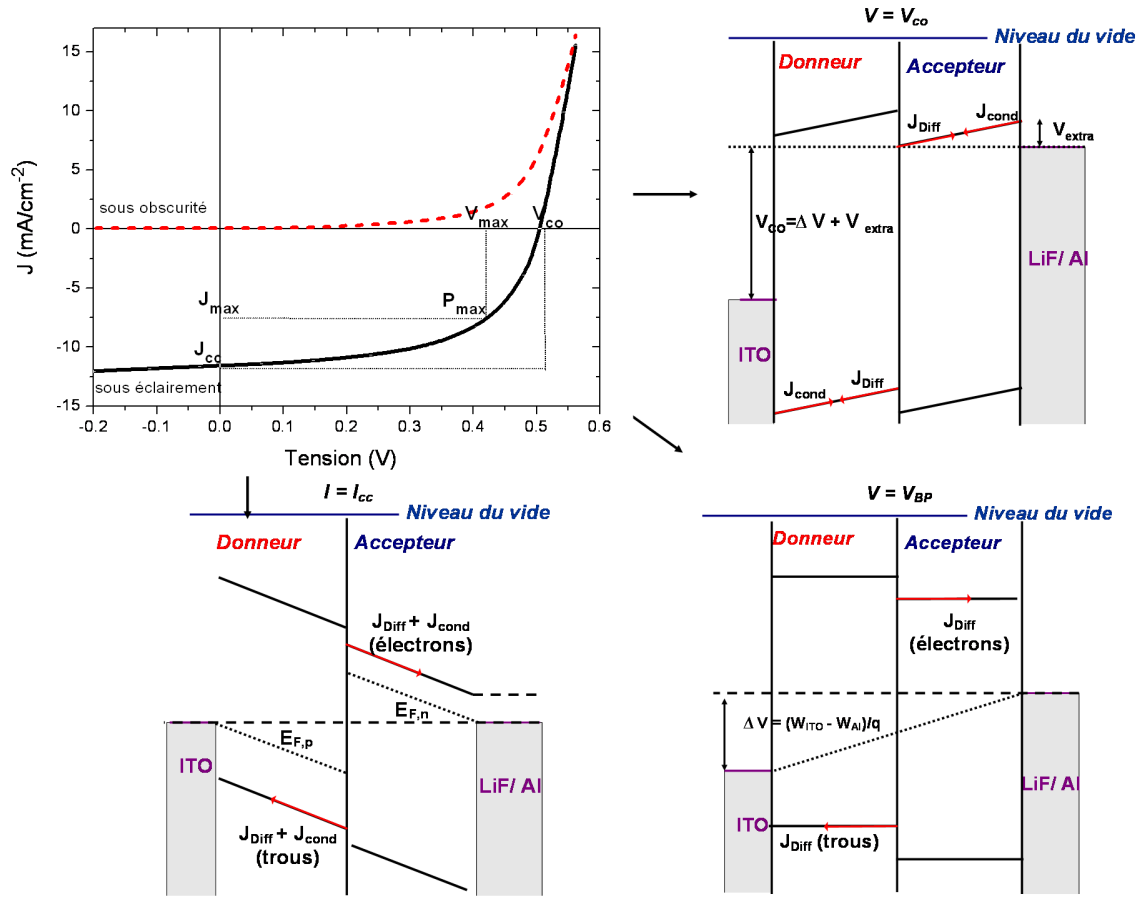


FIGURE 1.15: Représentation de la structure de bandes d'énergie : Anode / semi-conducteur de type p / semi-conducteur de type n / Cathode en fonction de la polarisation [27]

$$-|V_a| > |V_{int}|$$

En augmentant la polarisation, le champ électrique et donc le courant de conduction changent de sens ce qui implique que le courant de conduction s'oppose maintenant au courant de diffusion. Le courant total diminue puis s'annule lorsque le courant de conduction est égal au courant de diffusion, dans ce cas la polarisation appliquée est égale à la tension de circuit ouvert (V_{co}). On a donc $V_{co} = V_{int} + V_{extra}$ avec V_{extra} qui est la polarisation nécessaire pour combler la différence entre le potentiel de circuit ouvert (V_{co}) et le potentiel associé au régime de bandes plates (V_{BP}).

$$-V_a > V_{co}$$

Le courant de conduction change de sens et devient plus élevé que le courant de diffusion. Le courant électrique se dirige alors dans le même sens que la polarisation appliquée ce qui implique que l'énergie est consommée par la cellule. La cellule se comporte comme une diode.

La représentation des bandes d'énergie pour les points caractéristiques de la courbe $I(V)$ est donnée dans la figure 1.15 pour un bicouche dont la structure est : anode / semi-conducteur de type p / semi-conducteur de type n / Cathode (d'après [27]).

1.4 Principe de la conversion photovoltaïque

Dans la mesure du possible les mécanismes de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques et inorganiques seront comparés afin de faire ressortir leurs caractéristiques spécifiques.

1.4.1 Cas des cellules au silicium

Dans les cellules inorganiques, la concentration de porteurs de charges dépend du taux de dopage. Ainsi pour du silicium de type p on introduit volontairement dans le réseau cristallin du silicium des atomes trivalents (comme le bore) et pour le silicium de type n on introduit des atomes pentavalents comme le phosphore. A l'équilibre on aura donc des porteurs majoritaires chargés. En mettant en contact un semi-conducteur de type n et un semi-conducteur de type p on crée une interface n/p où n et p sont les concentrations en porteurs majoritaires. A l'interface les charges majoritaires vont diffuser et commencer à se recombiner créant une zone désertée par les charges, cette zone est appelée zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion. A l'équilibre thermodynamique, dans les cellules inorganiques, le champ électrique présent dans cette zone sera très intense (plusieurs kV/cm) et dirigé de la région n vers la région p [28]. La largeur de cette zone isolante est de l'ordre de quelques micromètres.

Pour une énergie suffisante, l'excitation lumineuse va pouvoir engendrer la photogénération des porteurs minoritaires qui vont diffuser jusqu'à la zone de charge d'espace, traverser instantanément cette zone du fait de la valeur élevée du champ électrique puis atteindre les zones neutres de chaque côté de la jonction. Au final un électron et un trou seront créés en dehors de la zone de déplétion et il y aura un excès de charges négatives du côté du matériau de type n et un excès de charges positives du côté du matériau de type p entraînant l'établissement d'une phototension.

1.4.2 Cellules photovoltaïques organiques

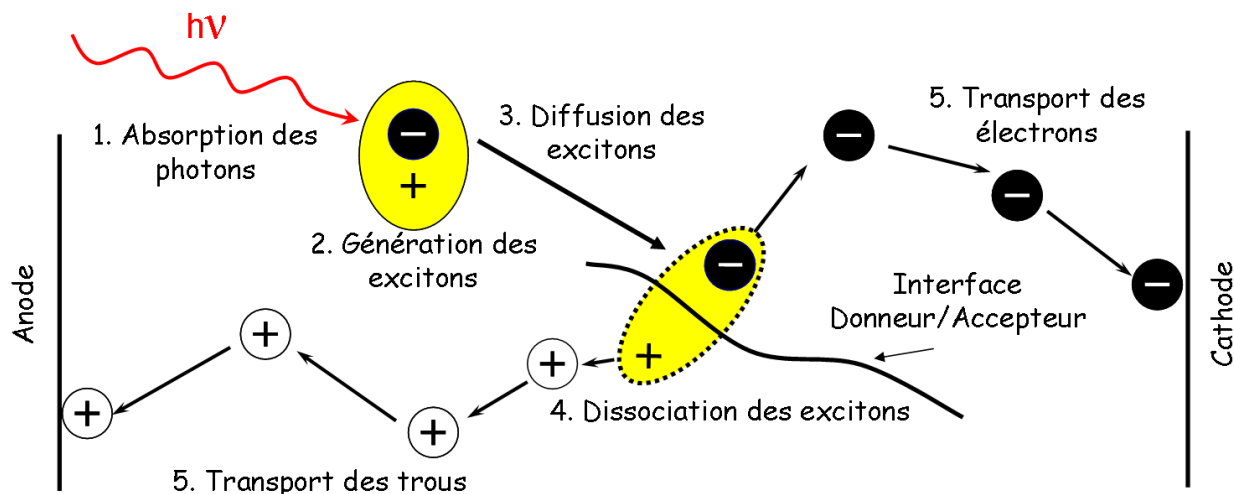


FIGURE 1.16: Les 5 étapes de la conversion photovoltaïque dans les semiconducteurs organiques

Nous allons maintenant détailler le processus de chaque étape. Le rendement de conversion photoélectrique de chaque étape sera noté $\eta_{\text{étape}}$. Le principe général de toutes les cellules photovoltaïques repose sur la conversion en charges électriques des photons. Pour les cellules photovoltaïques organiques la première étape est l'absorption des photons qui mène à la création d'excitons, suivi de la diffusion de ces excitons à l'interface donneur/accepteur où a lieu la dissociation des excitons en charges électriques puis du transport de ces charges électriques vers leurs électrodes respectives.

La figure 1.16 présente les 4 étapes de la conversion photoélectrique dans les matériaux organiques entre un semi-conducteur donneur et un semi-conducteur accepteur. Pour simplifier on supposera que les excitons sont photogénérés uniquement dans la couche du matériau donneur.

1. Absorption des photons dans la couche photoactive (η_A)

La première étape est l'absorption des photons. Le rendement de conversion photoélectrique associé à cette étape sera noté η_A . Les deux paramètres essentiels sont ici la valeur du coefficient d'absorption ($\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) qui influe sur la profondeur de pénétration de la lumière et la valeur du gap qui influe sur la largeur du spectre absorbé. La majorité des semi-conducteurs organiques ont une largeur de bande interdite supérieure à 1,8 eV (contre 1.12 eV pour le silicium monocristallin) et une absorption jusqu'à une longueur d'onde maximale d'environ 620 nm. Ce qui ne permet d'absorber qu'environ 30 % du spectre solaire incident $AM_{1.5}$. La répartition spectrale du spectre solaire $AM_{1.5}$ est comparée en figure 1.17 avec le spectre du coefficient d'extinction du mélange interpénétré P3HT:PCBM.

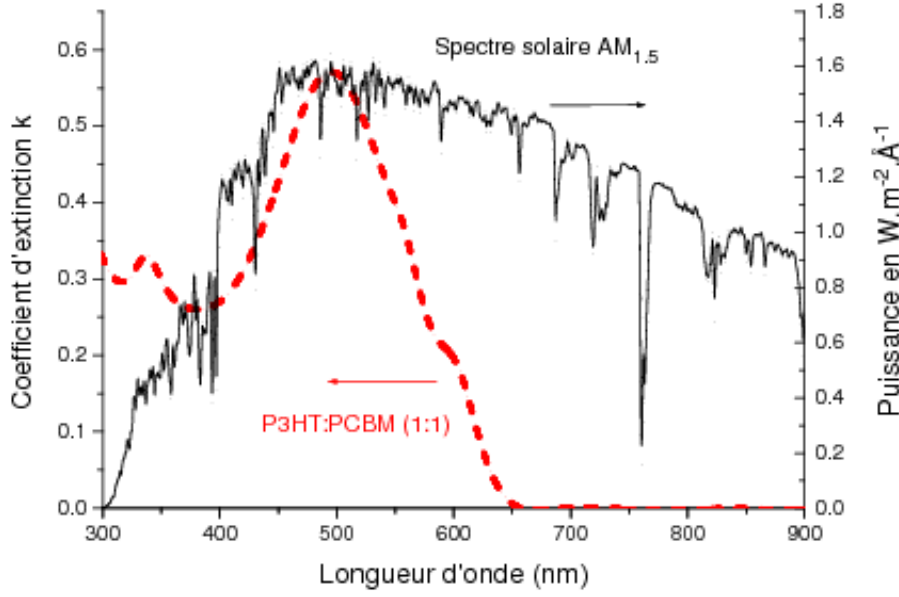


FIGURE 1.17: Comparaison du spectre du P3HT:PCBM et du spectre solaire ($W.m^{-2}$)

Par contre, comme la valeur du coefficient d'absorption est assez élevée ($\alpha \approx 10^5 cm^{-1}$), des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de nanomètres sont suffisantes pour absorber entièrement la lumière incidente. Mais les épaisseurs, limitées par les propriétés électriques (mobilités des charges, longueur de diffusion des excitons) sont encore trop faibles pour absorber la totalité de l'énergie incidente. En fait comme l'épaisseur des couches est souvent de l'ordre d'une centaine de nanomètres, leur épaisseur est largement inférieure à la longueur de cohérence de la lumière dans le visible (quelques μm). Les successions de réflexions et transmissions à l'interface de chaque couche vont donc générer des interférences optiques dans l'empilement menant à la modulation du champ électromagnétique. La loi de Beer-Lambert donnée par la relation $I(z) = I_0 e^{(-\alpha z)}$ relie l'intensité du champ électromagnétique I à une profondeur z de la cellule à l'intensité du champ incident I_{inc} . Dans le cas d'un empilement de couches minces, la loi de Beer-Lambert ne peut plus être appliquée et les amplitudes des ondes électromagnétiques doivent être additionnées pour modéliser le champ électromagnétique dans l'empilement de la cellule. Pour cela, un formalisme adapté aux couches minces sera appliqué. La théorie et le principe de modélisation des propriétés optiques des empilements de couches minces seront décrits dans le chapitre 2.

2. Génération des excitons (η_{exc})

La seconde étape est la génération des excitons, le rendement de conversion photoélectrique associé à cette étape sera noté η_{exc} . Dans la plupart des études cette étape est négligée. Dans la suite de cette étude nous considérons que le rendement de création des excitons est de 100% et nous négligerons cette étape. On note ce-

pendant que cette étape a été modélisée par Koster et al. [25]. Dans cette étude le rendement de l'étape de génération des excitons a été évalué à 61% en régime de court circuit. Pour ce calcul Koster et al. ont utilisé le modèle de Braun qui se base sur le modèle de la recombinaison géminée d'Onsager mais prend aussi en compte la durée de vie limitée de l'exciton.

3. Diffusion des excitons (η_{diff})

La troisième étape est la diffusion des excitons, le rendement de conversion photoélectrique associé à cette étape sera noté η_{diff} . Comme la durée de vie des excitons est limitée à quelques nanosecondes, les excitons peuvent se recombiner pour donner un nouveau photon par désexcitation radiative avant d'atteindre une interface. Pour cette raison la distance entre l'interface donneur/accepteur et les excitons photogénérés ne devra pas être trop importante pour que les excitons puissent diffuser sans se recombiner jusqu'à cette interface. On définira la longueur de diffusion (L_{diff}) comme la distance à partir de laquelle la majorité des excitons se seront recombinés. Cette distance qui n'est seulement que d'une dizaine de nanomètres dans la plupart des matériaux organiques est la principale limite aux épaisseurs des bicouches. A titre d'exemple la longueur de diffusion des excitons dans le MEH-PPV est évaluée à 20 nm [29] et la durée de vie des excitons à 0,64 ns [30].

4. Dissociation des excitons par transfert de charge (η_{TC})

La quatrième étape est la dissociation des excitons par transfert de charge à l'interface donneur/accepteur. Le rendement de conversion photoélectrique associé à cette étape sera noté η_{TC} . Les excitons se dissocient par transfert de charge à l'interface donneur/accepteur sous réserve de vérifier certaines conditions décrites dans l'équation (1.3) de la partie 1.3.5. La figure 1.18 schématise le transfert de charge entre le P3HT et le PCBM qui mène à la dissociation de l'exciton.

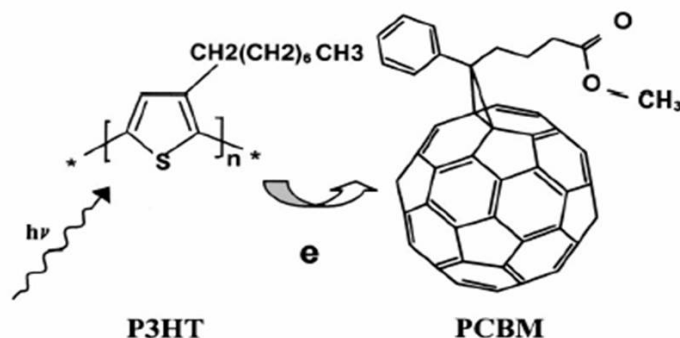


FIGURE 1.18: Transfert photoinduit d'électron entre le P3HT et le PCBM

5. Transport des charges (η_{cc})

Après dissociation des excitons à l'interface donneur/accepteur les charges électriques créées doivent traverser les couches organiques pour atteindre les électrodes.

Le faible couplage des orbitales de chaque molécule fait que le modèle classique de transport de bandes des semi-conducteurs inorganiques ne peut être appliqué. A la place le principe du transport de charge repose sur le saut des porteurs de charges entre les molécules. Ce mécanisme de saut est activé par augmentation de la température contrairement au semi-conducteur inorganique où l'augmentation de la température diminue la mobilité des charges électriques.

Comme le courant électrique est dominé par le courant de conduction, excepté aux interfaces où le courant de diffusion est prépondérant [25], on appellera longueur de conduction des charges (L_{cc}) la distance à partir de laquelle la majorité des charges électriques se seront recombinaées. L'épaisseur maximale de conduction des charges est égale à :

$$L_{cc} = \mu V \tau \quad (1.5)$$

où τ (s) est la durée de vie des charges électriques, μ ($m^2 V^{-1} s^{-1}$) est la mobilité des charges électriques et V (V) est la polarisation appliquée .

Après transport jusqu'aux électrodes les porteurs de charges passent dans le circuit externe. Un contact ohmique entre les couches organiques et les électrodes métalliques permet d'avoir une V_{co} plus élevée (sans perte d'énergie).

6. Récapitulatif :

Les étapes de la conversion photovoltaïque sont donc :

- Absorption des photons dans la couche photoactive n_A
- Création des excitons n_{exc}
- Diffusion des excitons n_{diff}
- Dissociation des excitons par transfert de charges n_{TC}
- Transport de ces charges électriques vers leurs électrodes respectives n_{cc}

Pour caractériser les performances des cellules photovoltaïques on utilise le rendement quantique externe (η_{QE}) qui correspond au nombre de charges collectées aux électrodes divisé par le nombre de photons incidents. Le rendement quantique externe est aussi égal au produit du rendement de chaque étape de la conversion photovoltaïque :

$$\eta_{QE} = n_A \times n_{exc} \times n_{diff} \times n_{TC} \times n_{cc} = \eta_A \times \eta_{QI} \quad (1.6)$$

avec η_{QI} le rendement quantique interne qui est égal au nombre de charges collectées aux électrodes divisé par le nombre de photons absorbés, soit :

$$\eta_{QI} = n_{exc} \times n_{diff} \times \eta_{TC} \times \eta_{cc} \quad (1.7)$$

En pratique le rendement quantique interne (η_{QE}) peut être mesuré longueur d'onde par longueur d'onde avec un montage composé d'une lampe tungstène suivie d'un

monochromateur ou en une seule fois sur l'ensemble du spectre solaire avec un simulateur solaire. Pour calculer le courant de court circuit J_{cc} on utilise la relation : $J_{cc} = q \int \eta_{QI}(\lambda) G_0(\lambda) d\lambda$ avec $G_0(\lambda)$ égal au nombre de photons incidents absorbés dans la couche photoactive par unité de temps, de surface et de longueur d'onde.

Dans la suite du manuscrit la zone de la couche organique photoactive où le rendement quantique interne est proche de 100 % sera définie comme la zone d'absorption utile (ZAU). On considérera que dans cette zone la majorité des photons absorbés sont collectés aux électrodes. La zone d'absorption utile (ZAU) aura une forme différente selon la morphologie de la couche organique.

1.5 Structure des cellules photovoltaïques organiques

1.5.1 Structure générale des cellules organiques

On considère que la cellule photovoltaïque de base est constituée d'une ou plusieurs couches actives entourées par des électrodes. Le tout constitue un empilement à une dimension, c'est à dire sans réseau ni nanostructuration.

La cellule photovoltaïque est le siège de la photoexcitation, de la création d'excitons et du transport de charges aux électrodes. Pour ne pas nuire à l'un de ces mécanismes, chaque couche de l'empilement doit vérifier certains critères.

La première chose à vérifier est que la lumière incidente ne soit pas absorbée dans les premières couches avant d'atteindre la couche organique. Pour cela on choisit généralement une électrode transparente placée avant la couche organique si l'on considère le sens positif dirigé du milieu incident vers la couche organique. Cette électrode transparente est généralement une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) qui peut être utilisée en tant qu'anode ou cathode. Puis on dépose la couche de poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), généralement dopé avec du poly(styrenesulfonate) (PSS), qui améliore la rugosité de surface et l'injection des charges et supprime le contact direct entre l'oxyde et la couche photoactive organique qui peut être nocif [31](voir figure 1.19).

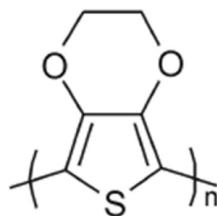


FIGURE 1.19: Structure chimique du poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)

Les couches photoactives constituées de semi-conducteurs organiques sont déposées à la suite de cette couche de PEDOT:PSS. Une fine couche interfaciale est aussi déposée avant la cathode. Le rôle de cette fine couche, généralement constituée de fluorure de

1.5 Structure des cellules photovoltaïques organiques

lithium (LiF) ou de bathocuproïne (BCP), est de réduire la dissociation des excitons à l'interface entre le semi-conducteurs organique et la couche métallique. De plus l'ajout d'une électrode métallique épaisse à la fin de l'empilement permet de réfléchir les rayons lumineux transmis dans l'empilement et de faire traverser une seconde fois la couche active. Sans cette couche métallique l'absorption serait diminuée de plus de 30%. La représentation d'un empilement : Substrat/ Anode transparente/ PEDOT/ Couche Photoactive/ Couche d'interface/ Cathode réfléchissante est schématisée en figure 1.20.

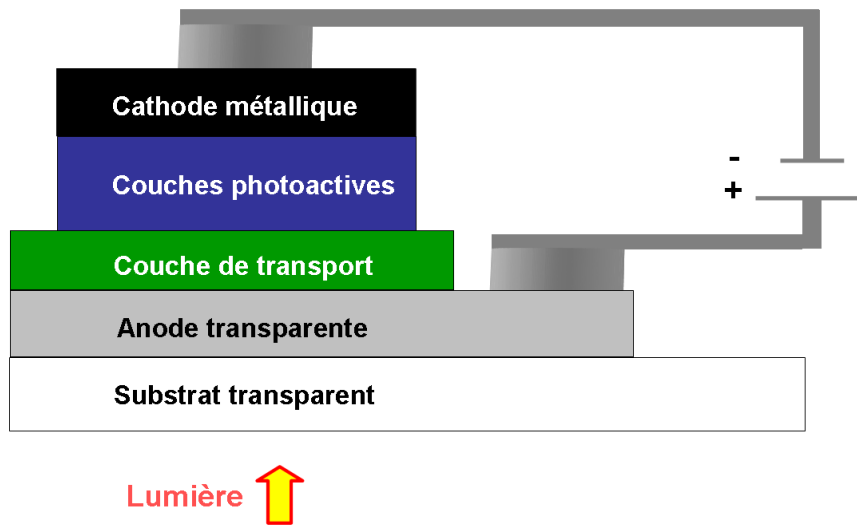


FIGURE 1.20: Schéma d'un empilement constituant une cellule organique

1.5.2 Contact Métal/ Semi-conducteur organique

Nous allons représenter le diagramme des bandes d'énergie selon la nature des contacts entre les semi-conducteur organiques et le métal. Chaque potentiel d'énergie sera défini par rapport au niveau du vide. Le travail de sortie du métal (W_m en eV) correspond à l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi.

L'interaction chimique entre les deux matériaux, le déplacement du niveau de Fermi causé par la présence des niveaux intermédiaires d'énergie peuvent créer un dipôle à l'interface entre un métal et un semi-conducteur organique. Dans le cas de la réaction chimique entre un métal et un semi-conducteur le transfert de charges à travers l'interface ou la formation de liaisons chimiques sera à l'origine de la création d'un dipôle. Pour simplifier les représentations, nous nous plaçons dans la limite de Schottky-Mott qui considère que les niveaux d'énergie du vide sont alignés à l'interface.

Comme les semi-conducteurs organiques de type p sont les plus courants nous présentons uniquement les diagrammes de bande d'énergie entre un métal et un semi-conducteur de type p. Nous considérerons donc un métal dont le travail de sortie est W_m et un semi-conducteur de type p défini par le plus bas niveau d'énergie de la bande de valence (E_v), le plus haut niveau d'énergie de la bande de conduction (E_c), la largeur de bande interdite

E_g qui est l'écart entre les niveaux d'énergies E_v et E_c . Les niveaux de Fermi du semi-conducteur et du métal seront respectivement notés $E_{f,sc}$ et $E_{f,m}$. La nature du contact sera définie selon la valeur de $E_{f,sc}$ par rapport à W_m [32]. On distinguera deux cas :

- **Contact ohmique entre un métal et un semi-conducteur organique de type p si $W_m > E_{f,sc}$**

Lorsque les deux matériaux seront mis en contact les électrons du semi-conducteur de plus haute énergie se déplacent vers le métal et il y aura donc transfert des électrons du semi-conducteur vers le métal. Une accumulation de charges positives va apparaître dans le semi-conducteur ce qui va faire baisser le niveau E_v et provoquer l'alignement de W_m et E_v . La figure 1.21 représente le diagramme de bande d'un contact ohmique.

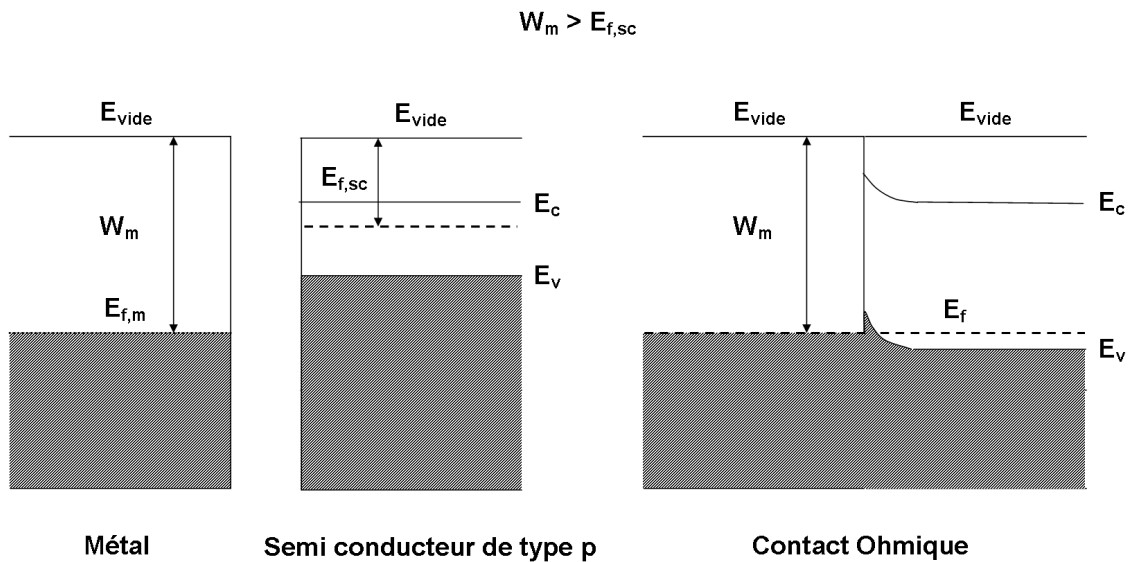


FIGURE 1.21: *Diagramme de bande d'une interface métal/ semi-conducteur formant un contact ohmique.*

- **Contact Schottky d'un métal et d'un semi-conducteur organique de type p si $W_m < E_{f,sc}$**

La configuration d'énergie la plus basse est atteinte par transfert d'énergie des électrons lors du passage du plus haut niveau d'énergie de la bande de conduction du métal vers le niveau E_v du semi-conducteur. A l'équilibre thermodynamique on a une charge globale positive dans le métal et une charge globale négative dans le semi-conducteur organique ce qui crée un dipôle à l'interface. Le mouvement de diffusion s'arrête lorsque le dipôle créé compense le courant de diffusion des charges électriques.

La figure 1.22 représente le diagramme de bande d'un contact Schottky aussi appelé contact rectifiant.

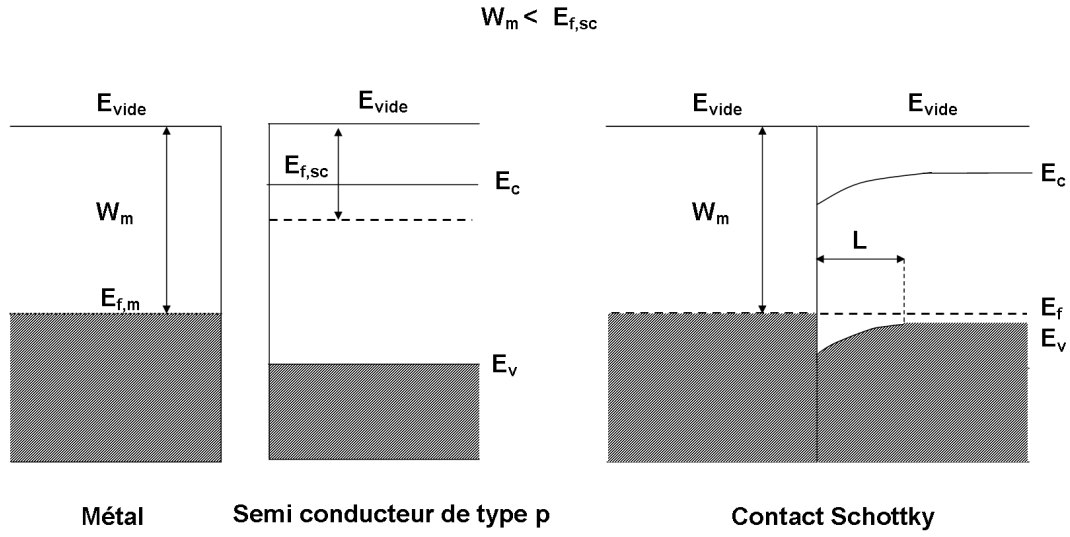


FIGURE 1.22: *Diagramme de bande d'une interface métal/ semi-conducteur formant un contact Schottky.*

Les cellules de type Schottky sont constituées d'une seule couche organique placée entre les électrodes. Dans cette configuration une des deux interfaces semi-conducteur/métal forme un contact ohmique et l'autre interface semi-conducteur/métal forme un contact Schottky. La différence de potentiel présente à l'interface Schottky peut être suffisante pour dissocier les excitons. Mais comme la densité de porteurs de charges est faible dans les semi-conducteurs organiques non dopés, la courbure de bande causée par la création du dipôle sera aussi très faible. Par conséquent, la différence de potentiel à l'interface Schottky ne sera pas suffisante pour obtenir des rendements de dissociation des excitons significatifs. Dans le cas d'un contact entre un semi-conducteur de type n et un métal, les relations entre W_m et $E_{f,sc}$ sont inversées.

1.5.3 Cellule bicouche

Les structures bicouches sont composées d'une jonction active planaire séparant une couche de semi-conducteur donneur d'électrons et une couche acceptrice d'électrons. Cette jonction planaire est appelée jonction hétérogène. La structure d'une jonction bicouche est présentée en figure 1.23.

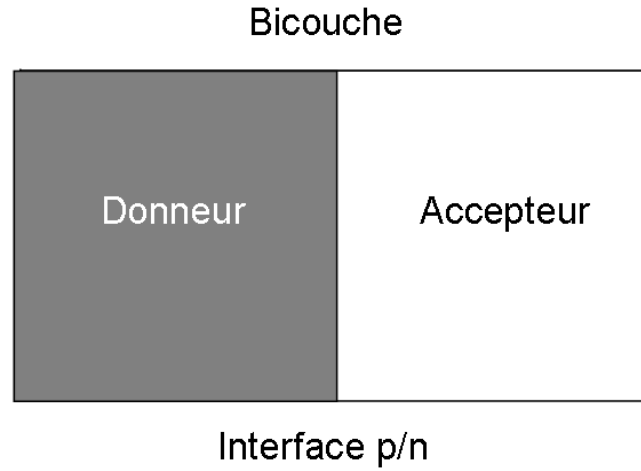


FIGURE 1.23: *Schéma d'une hétérojonction planaire (bicouche)*

C'est C. W. Tang qui en 1982 a obtenu le premier des rendements de conversion externes (η_{QE}) significatifs avec une cellule bicouche composée d'une couche de CuPc et d'une couche d'un dérivé du pérylène (1%). Suite à cette découverte, les cellules bicouches ont progressivement remplacé les cellules de type Schottky. Les rendements de conversion externes les plus élevés pour des cellules photovoltaïques organiques bicouches ont été obtenus avec des phthalocyanines de métal (MPc) et du C60.

Dans la configuration bicouche, la dissociation des excitons est réalisée par transfert de charges à l'interface donneur/accepteur. Le rendement de dissociation des excitons est nettement meilleur dans les cellules bicouches que dans celui des cellules de type Schottky où la dissociation a lieu uniquement d'un seul côté de l'interface métal/semi-conducteur organique.

Les conditions de dissociation des excitons à l'interface semi-conducteur/semi-conducteur sont décrites dans l'équation (1.3) de la partie 1.3.5. De plus, il existe plusieurs critères à respecter au niveau des épaisseurs des couches de la cellule bicouche. Par exemple, pour un bicouche, les épaisseurs des couches doivent être inférieures à la longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) et de conduction des charges (L_{cc}). En réalité la longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) étant du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche il existe quatre cas limites (e est l'épaisseur de la couche de donneur ou d'accepteur) :

1. $L_{diff} < e < L_{cc}$: La majorité des excitons photogénérés à une distance de l'interface donneur/accepteur (interface p/n) supérieure à la longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) se recombinent (figure 1.24). Le rendement de diffusion des excitons (η_{diff}) est faible. C'est le cas le plus courant dans les cellules photovoltaïques organiques.

1.5 Structure des cellules photovoltaïques organiques

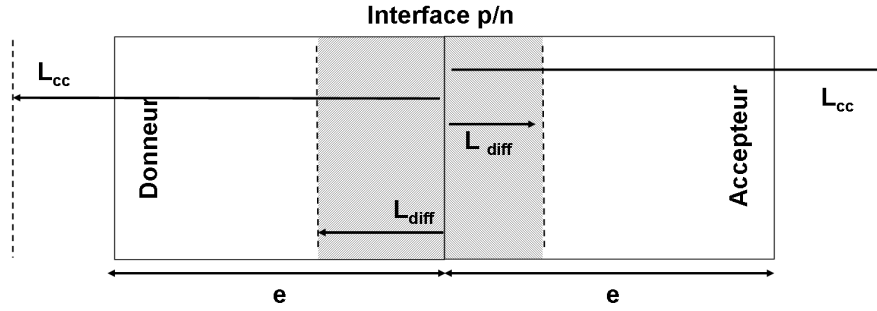


FIGURE 1.24: Schéma d'une bicouche avec $L_{diff} < e < L_{cc}$. La zone hachurée indique la zone d'absorption où la majorité des photons sont convertis en charges puis récupérés dans le circuit externe.

2. $L_{diff} < e$ et $L_{cc} < e$: l'épaisseur de la couche organique (e) est supérieure à la longueur de conduction des charges électriques et à la longueur de diffusion des excitons. Les charges électriques créées se recombineront avant d'atteindre les électrodes. Si $e > 2L_{cc}$, c'est le cas le plus défavorable où il n'y a pas de photocourant généré (figure 1.25). Les rendements de diffusion des excitons (η_{diff}) et le rendement de transport des charges (η_{cc}) sont faibles.

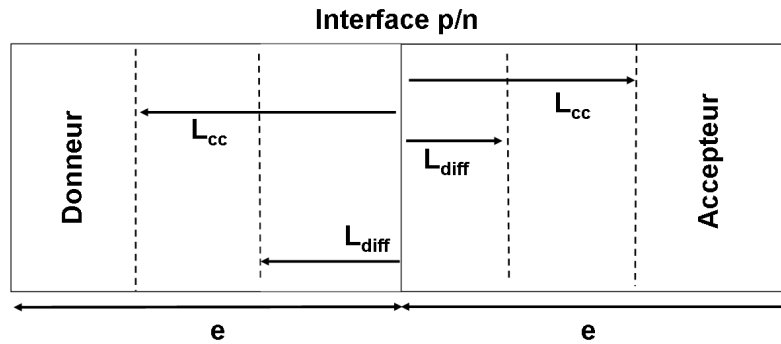


FIGURE 1.25: Schéma d'une bicouche avec $L_{diff} < e$ et $L_{cc} < e$.

3. $e < L_{diff}$ et $e < L_{cc}$: l'épaisseur de la couche est inférieure à la longueur de conduction des charges et à la longueur de diffusion des excitons. La majorité des excitons photogénérés se dissocient et les charges créées sont collectées aux électrodes. C'est le cas idéal représenté en figure 1.26.

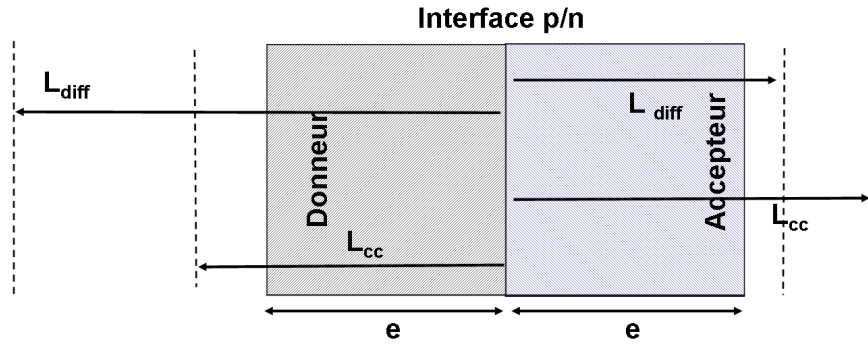


FIGURE 1.26: Schéma d'une bicouche avec $e < L_{diff}$ et $e < L_{cc}$. La zone hachurée indique la zone d'absorption où la majorité des photons sont convertis en charges puis récupérés dans le circuit externe.

4. $e < L_{diff}$ et $L_{cc} < e$: l'épaisseur de la couche organique (e) est supérieure à la longueur de conduction des charges électriques mais inférieure à la longueur de diffusion des excitons. La majorité des excitons photogénérés se dissocient mais les charges n'atteignent pas les électrodes (figure 1.27). Le rendement de transport des charges électriques aux électrodes (η_{cc}) est faible. Le cas où $L_{cc} < L_{diff}$ est rare dans les semi-conducteurs organiques.

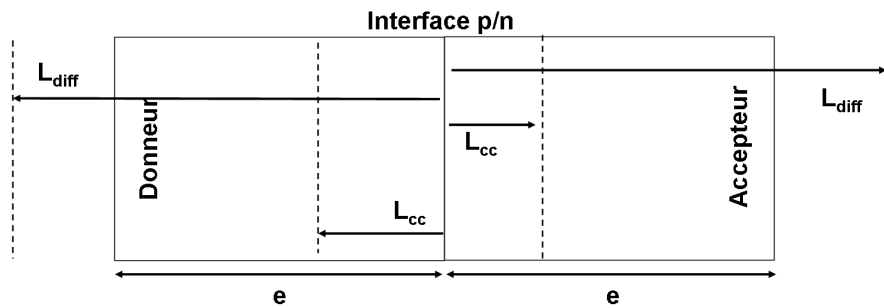


FIGURE 1.27: Schéma d'une bicouche avec $e < L_{diff}$ et $e > L_{cc}$. La zone hachurée indique la zone d'absorption où la majorité des photons sont convertis en charges puis récupérés dans le circuit externe.

La figure 1.28 représente le diagramme de bande d'une cellule bicouche CuPc/C60. En pratique on choisit les électrodes de sorte que la différence de potentiel entre les travaux de sortie des électrodes et le niveau HOMO du donneur ou le niveau HOMO de l'accepteur soient la plus faible possible.

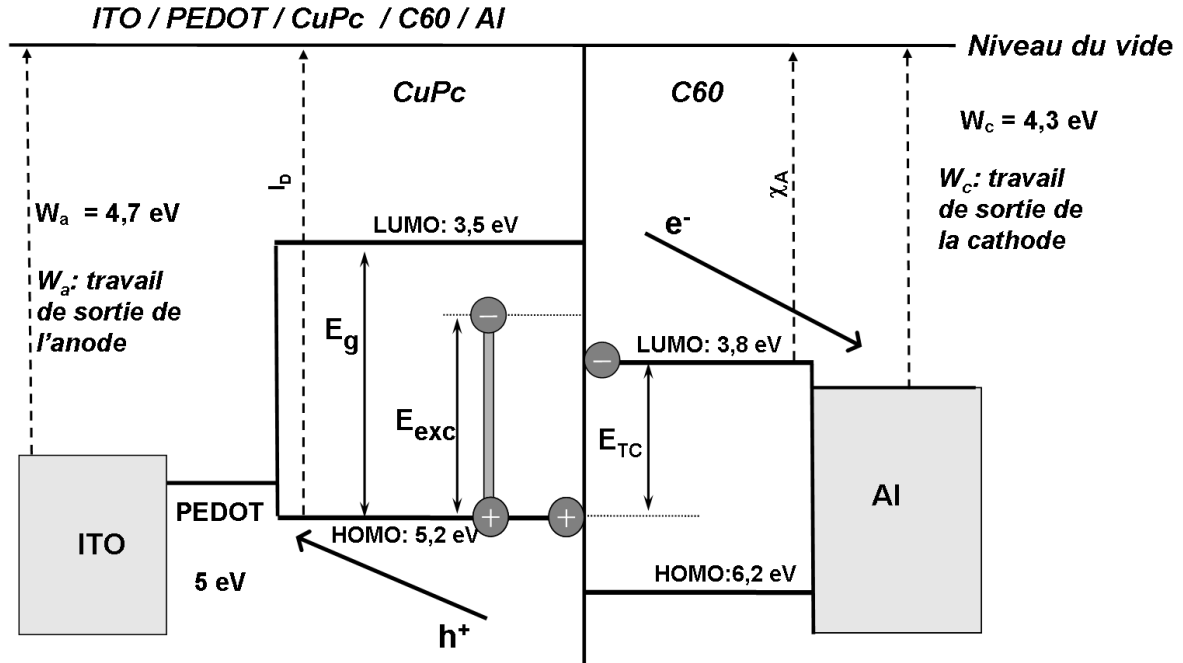


FIGURE 1.28: Diagramme de bande d'une cellule bicouche donneur / accepteur de type : ITO/PEDOT/CuPc/C60/Al.

Le principal avantage des cellules photovoltaïques organiques bicouches par rapport aux cellules de type Schottky est l'augmentation de la largeur de la zone d'absorption utile qui est égale à la somme de la longueur de diffusion des excitons dans le donneur et dans l'accepteur. De plus, si on choisit deux semi-conducteurs organiques dont le spectre d'absorption est complémentaire, on bénéficie de l'absorption des deux matériaux. Enfin l'existence d'une seule interface donneur/accepteur conduit à la réduction des recombinaisons lors du transport de charges.

Cependant les cellules bicouches ne donnent pas encore totale satisfaction car la largeur de la zone d'absorption utile se limite à la longueur de diffusion des excitons dans les semi-conducteurs de type n et p : $L_{ZAU}^{Bicouche} = L_{diff}^{donneur} + L_{diff}^{accepteur}$. Or, ces longueurs de diffusion sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres ce qui au final correspond à une largeur de la zone d'absorption de seulement 20 nm.

1.5.4 Cellule composée d'un mélange interpénétré

On définit les mélanges interpénétrés comme le mélange en volume de deux semi-conducteurs plus ou moins imbriqués l'un dans l'autre. Cette configuration a été initiée par des chercheurs de Linz qui ont eu l'idée de mélanger deux semi-conducteurs pour augmenter le nombre d'interfaces [33]. Il faut toutefois signaler que cette découverte est directement corrélée à la mise en solution du PCBM.

La différence principale avec les jonctions bicouches est que le nombre d'interfaces donneur/accepteur est beaucoup plus important dans les couches de mélange interpénétré car les interfaces occupent la totalité du volume de la couche.

En pratique ces hétérojonctions de volume sont réalisées par mélange en solution de deux types de semi-conducteurs : un donneur et un accepteur. Puis le mélange est déposé par spin coating ou par coévaporation. La couche produite est composée d'un mélange de nanophases de type p et n réparties aléatoirement dans le volume de la couche.

Le schéma à deux dimensions d'un mélange interpénétré donneur/accepteur est donné en figure 1.29. On distingue clairement les domaines de type p noyés dans la matrice du semi-conducteur accepteur de type n. Les phases de semi-conducteur donneur de type p forment des chemins de percolation qui sont reliés à l'anode.

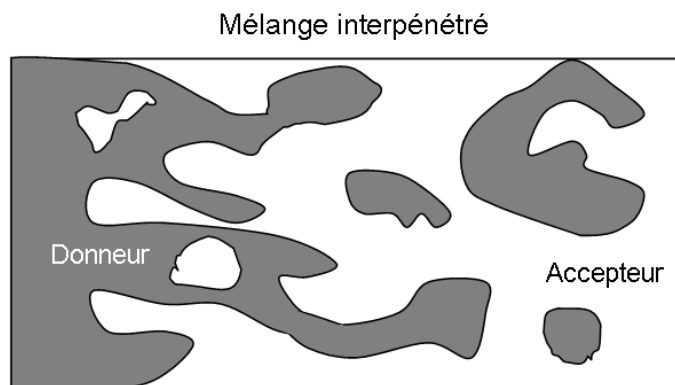


FIGURE 1.29: Schéma d'une hétérojonction de volume (mélange interpénétré).

Ainsi, le mélange interpénétré idéal est composé de domaines de phases dont la largeur (L) est inférieure au double de la longueur de diffusion. En effet si on a $L < 2L_{diff}$ tous les excitons photogénérés dans l'une des phases vont pouvoir diffuser sans se recombiner jusqu'à une interface donneur/accepteur et se dissocier quelle que soit la position du site de création de l'exciton. Cette structure permet de s'affranchir de la limitation des épaisseurs par la longueur de diffusion des excitons.

La figure 1.30 présente le diagramme de bandes de la cellule : ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM /LiF/ Al. Les énergies des orbitales HOMO et LUMO du P3HT et du PCBM [11]. Les travaux de sortie de l'anode (W_a) et de la cathode sont indiqués (W_c) sont indiqués. La couche de mélange interpénétré P3HT:PCBM est représentée par deux niveaux HOMO et deux niveaux LUMO correspondant au donneur et à l'accepteur. On remarque que les différences de potentiel à l'interface électrode / couche organique sont faibles. De plus la relation $E_{exc} > E_{TC} = I_{PD} - \chi_A$ est vérifiée, ce qui garantit la possibilité du transfert de charges à l'interface donneur / accepteur.

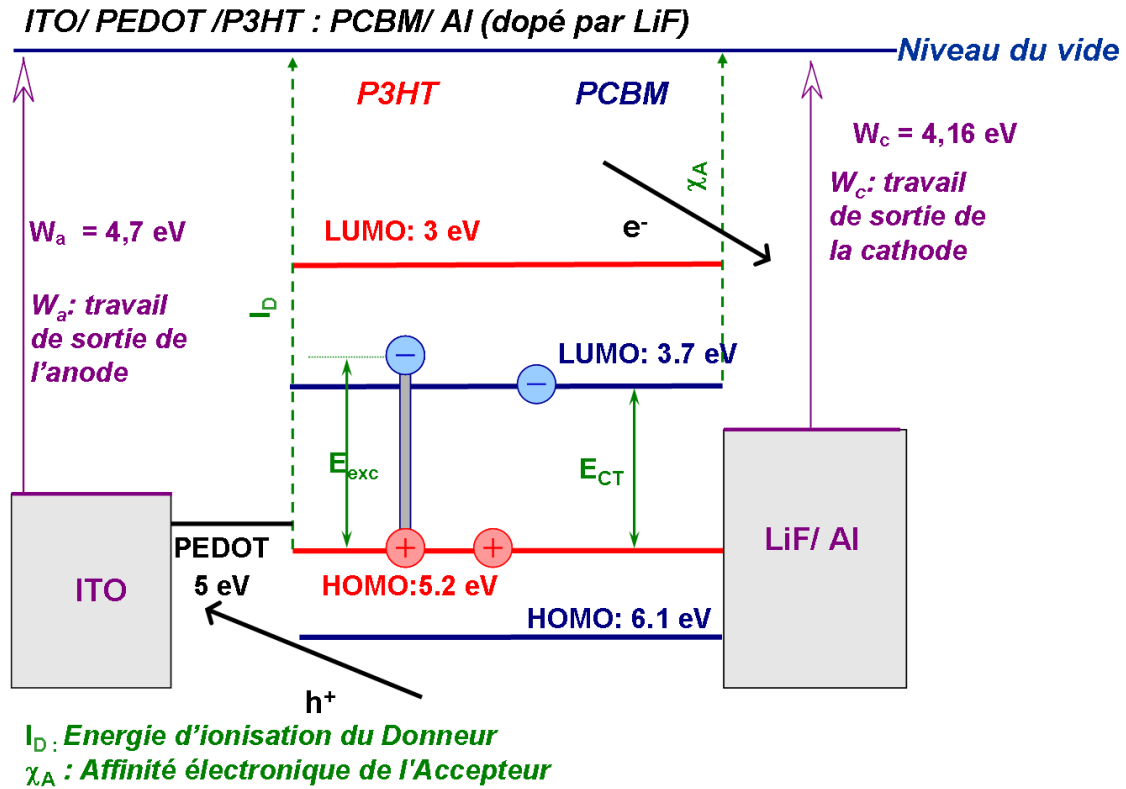


FIGURE 1.30: Diagramme de bande d'une cellule : ITO/ PEDOT/ P3HT:PCBM Al (dopé par LiF).

On considère que le transport de charges dans les hétérojonctions de volume s'effectue via les chemins de percolation à travers les phases. Le simple fait de limiter la taille des domaines à quelques dizaines de nanomètres ($L < 2L_{diff}$) implique que la longueur des chemins de percolation seront du même ordre de grandeur. La morphologie des mélanges interpénétrés doit donc être parfaitement maîtrisée, si l'on veut éviter les recombinaisons de charges suite à la rupture d'un chemin de percolation [34, 35]. Cependant, même si l'efficacité du transport de charges est moins élevée que dans les hétérojonctions bicouches le rendement des cellules composées d'un mélange interpénétré reste tout de même meilleur. Les étapes de la conversion photovoltaïque dans un mélange interpénétré sont résumées en figure 1.31.

En conclusion, les conditions de dissociation des excitons et de transport de charges dans les mélanges interpénétrés imposent des dimensions particulières sur la morphologie des couches. La largeur des domaines de phases de type p ou n ne doit pas dépasser $2L_{diff}$ et des chemins de percolation doivent relier les domaines de phases aux électrodes. Au final, la morphologie des couches de mélange interpénétré va dépendre essentiellement des conditions expérimentales comme la nature du solvant, la proportion massique entre les deux matériaux de type n et p et la température du recuit.

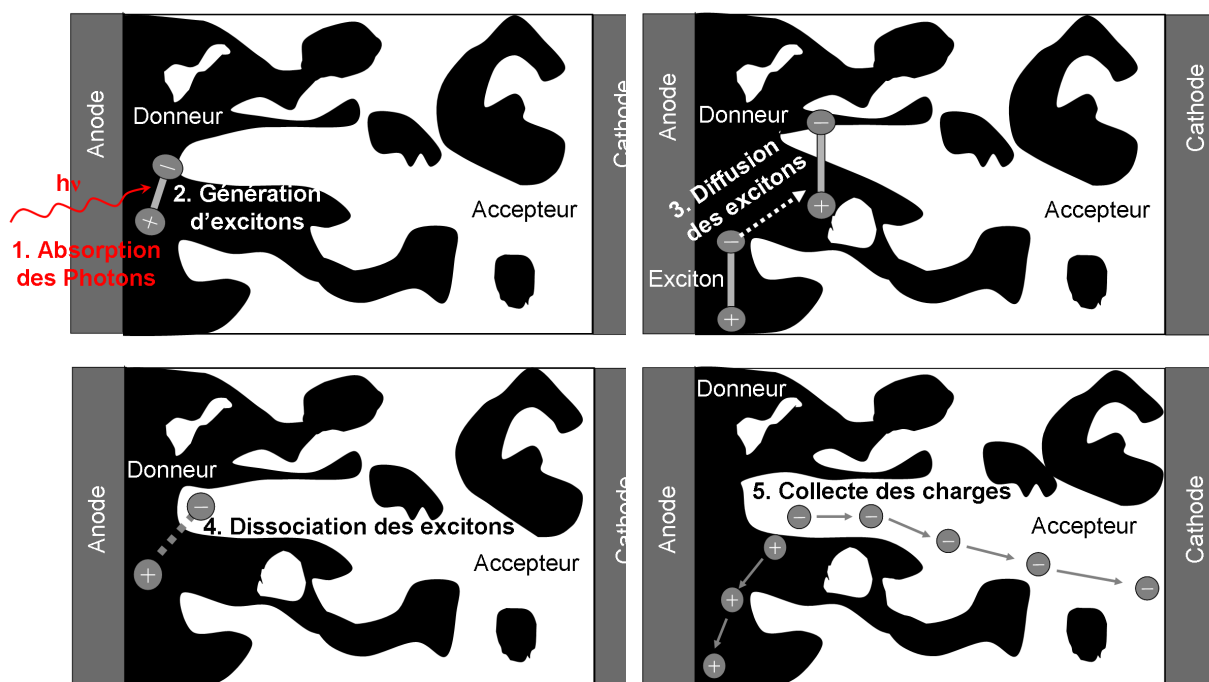


FIGURE 1.31: Schéma des 5 étapes de la conversion photovoltaïque dans un mélange interpénétré

1.6 État de l'art des cellules photovoltaïques organiques

La découverte de l'effet photovoltaïque par Antoine Becquerel dans des chaînes d'électrolytes date de 1839. Puis, respectivement en 1875 et 1887, Heinrich Hertz et Werner Von Siemens ont mis en évidence l'effet photoélectrique externe dans des semi-conducteurs inorganiques. Mais il s'est passé beaucoup de temps entre la découverte de l'effet photovoltaïque et la fabrication de la première cellule photovoltaïque car ce n'est seulement qu'en 1954 que les ingénieurs du laboratoire Bell ont fabriqué les premières cellules à base de silicium cristallin à 4 % de rendement.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser uniquement à l'évolution du rendement de conversion photoélectrique des cellules photovoltaïques organiques en décrivant les étapes marquantes qui ont mené aux performances actuelles. En fait, la recherche sur les cellules photovoltaïques organiques ne s'est vraiment intensifiée qu'à partir de l'année 2000. Diverses études concernant l'optimisation du polymère, des électrodes, de la morphologie des couches et des techniques de dépôts ont fait progresser les rendements de conversion photoélectriques pour atteindre le record actuel de 6 % [36].

Dans les années 1970, de nombreux essais sont réalisés sur des cellules photovoltaïques organiques constituées de petites molécules déposées par évaporation thermique. Les matériaux les plus utilisés à cette époque étaient la phtalocyanine de métal ou la mérocyanine. Le meilleur rendement est atteint en 1978 par A.K. Ghosh [12] qui utilise la mérocyanine

comme matériau donneur mais le rendement de conversion photoélectrique de la majorité des cellules photovoltaïques composées de petites molécules organiques évaporées ne dépassent pas 0,7 %.

Puis, en 1986, C.W. Tang [37], chercheur d'Eastman Kodak, obtient la première cellule photovoltaïque organique de rendement égal à 1 % pour un spectre solaire incident AM0. L'idée de Tang fut d'utiliser une hétérojonction organique composée de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d'un dérivé du pérylène. La tension de circuit ouvert (V_{co}) était déjà de 0,65 V. Aujourd'hui cette découverte est considérée comme la naissance de l'électronique organique.

En 2000, le prix nobel de chimie est décerné à A. Heeger pour sa découverte du transfert photo-induit d'électrons entre un polymère conjugué et le C60 [38]. Ce prix récompense, entre autre, l'ensemble de ses travaux concernant le transfert photoinduit entre un semi-conducteur organique accepteur et un autre donneur d'électrons. Mais les dépôts par évaporation de matériaux photoactifs ne permettent pas encore d'envisager la production de cellules photovoltaïques à bas coût.

Trois ans plus tard, en 1995, les travaux sur la solubilisation du C60 par J.C. Hummelen aboutissent à l'utilisation du 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) dans des mélanges interpénétrés déposés à la tournette. Cette découverte permet d'atteindre un rendement de conversion photoélectrique de 1,45 % [33] avec un mélange interpénétré de MEH-PPV:PCBM (rapport massique 1:4), soit une augmentation sensible par rapport aux records précédents. A partir de cette date, les cellules à base de mélange interpénétré de type polymère conjugué:PCBM cohabitent avec les cellules bicouches.

Ainsi en 1998 l'équipe de Cambridge du professeur R.H. Friend se rapproche des 2 % [39] avec un bicouche obtenu par lamination. Cette technique consiste à mettre en contact une couche de donneur et une couche d'accepteur puis à appliquer une pression à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse (T_g), ce qui donne un mélange de la couche du donneur et de l'accepteur. En mars 2000 les chercheurs de Princeton [40] annoncent un rendement de 2,4 % suite à l'introduction de la bathocuproïne (BCP) qui est une couche bloqueuse d'excitons entre la cathode et la couche de C60 dans une cellule : ITO/CuPc/PTCBI/BCP/Ag. Cependant, la surface de la cellule n'est pas précisée.

En 2001, les chercheurs de Linz obtiennent un rendement de conversion photoélectrique de 2,5% [41] avec une cellule photovoltaïque composée d'un mélange interpénétré de MDMO-PPV et PCBM recuit en optimisant le choix du solvant et le rapport massique entre le donneur et l'accepteur. Puis, en 2002, les chercheurs de Linz [42] montrent que l'insertion d'une fine couche entre la cathode métallique et le mélange interpénétré permet d'augmenter significativement le facteur de forme (FF) et la tension de circuit ouvert (V_{co}). Ils obtiennent ainsi un rendement de conversion externe record de 3,3% avec une couche bloqueuse d'excitons composée de fluorure de lithium (LiF). Notons que le rôle de cette couche n'est pas clairement identifié mais diverses études ont conclu que la couche de BCP ou de LiF empêche la diffusion du métal et réduit la recombinaison des excitons à

l'interface accepteur d'électrons/ cathode. Aujourd'hui l'usage de cette couche bloqueuse d'excitons s'est généralisé.

En 2003, les chercheurs de Linz montrent que le rendement de cellules composées d'un mélange interpénétré de poly(3-hexyl-thiophene) (P3HT) et de PCBM dépasse les rendements des cellules composées d'un dérivé de polyphénylvinylène et de PCBM. Dès lors l'utilisation du P3HT en tant que polymère conjugué donneur dans les mélanges interpénétrés va se généraliser dans la communauté sur les cellules photovoltaïques organiques.

En 2004, la société Siemens annonce publiquement avoir atteint les 5% de rendement avec des matériaux organiques mais sans préciser leur nature.

La recherche sur les mélanges interpénétrés continue et, en 2003, F. Padinger [43] montre qu'il est possible d'augmenter le rendement jusqu'à 3.5% en combinant des cycles de recuits et l'application d'une polarisation électrique sur les couches de mélanges interpénétrés P3HT:PCBM. Par la suite, de nombreux travaux concernant l'optimisation de la morphologie des mélanges interpénétrés P3HT:PCBM vont être réalisés. Ces travaux montrent que les paramètres les plus importants sont le recuit thermique, le choix du solvant et le rapport massique. Nous citerons en particulier des travaux datant de 2005 de chercheurs de l'université de Californie à Los Angeles Los Angeles (UCLA) [44] et de l'Université de Californie à Santa Barbara (UCSB) [45] qui ont annoncé des rendements de conversion externe de 5% et aussi ceux des chercheurs de l'université de Wake Forest qui ont atteint les 6% en 2007 [46, 47] avec des mélanges interpénétrés P3HT:PCBM. Par ailleurs, les travaux des chercheurs de l'Imperial College London [48] ont montré que la régiorégularité du P3HT pouvait améliorer les propriétés de transport de charges dans les mélanges interpénétrés P3HT:PCBM.

Ces diverses études montrent qu'il est possible d'obtenir une séparation de phase dans la couche de P3HT:PCBM à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Nous retiendrons des réalisations expérimentales de cellules photovoltaïques composées du mélange interpénétré P3HT:PCBM que la température optimale de recuit est d'environ 20 °C supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du P3HT et que la proportion massique optimale est proche de 1:1.

Un autre axe de recherche sur l'amélioration du rendement de conversion photoélectrique a été initié en 2005 par des chercheurs de Princeton [49] qui ont réussi à multiplier par deux la tension de circuit ouvert (V_{co}) en réalisant une structure tandem qui associe, en série, deux bicouches séparées par une très fine couche métallique. Les chercheurs de Princeton ont reporté un rendement de conversion externe des cellules dans cette configuration tandem de 5.2 % soit le double du rendement des cellules photovoltaïques constituées d'une seule hétérojonction.

En parallèle l'optimisation de cellules à base de petites molécules conjuguées s'est poursuivie mais avec une progression moins forte que celle des rendements de conversion photoélectrique de cellules à base de polymères conjugués. Néanmoins les travaux de Dreschel [50, 51] montrent que l'empilement d'une couche de donneur dopé p, d'un mélange interpénétré non dopé et d'une couche de C60 dopé n (cellule P-I-N) améliore

nettement les rendements de conversion photoélectrique des cellules. En 2005, J. Xue obtient 5 % avec une cellule P-I-N constituée d'une couche de CuPc dopé p, d'un mélange interpénétré de CuPc et de C60, d'une couche de C60 dopée n [52] pour une surface de $0,8 \text{ cm}^2$. Le record de rendement de conversion externe pour une cellule P-I-N est détenu par des chercheurs de Hong Kong qui ont obtenu en 2007 un courant de court circuit de 30 mA.cm^{-2} et un rendement de 5,58 % avec un empilement P-I-N CuPc/CuPc:Rubrène/C60 [53].

Récemment, des chercheurs de l'Université de Californie à Santa Barbara (UCSB) ont montré qu'il est possible de contrôler la séparation de phase entre le polymère et le fullerène en ajoutant des alcanes dithiols. Leur procédure expérimentale consiste à ajouter quelques molécules d'alcanes dithiols dans la solution de poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b]-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) et de [6,6]-phenyl C71-butyric acid methyl ester (C71-PCBM) avant l'étape de spin coating. L'amélioration de la morphologie du mélange interpénétré a permis de doubler le rendement de conversion photoélectrique soit un passage de 2,8 à 5,5 % [54]. Enfin, un rendement record de 6,7% a été atteint en juillet 2007 par l'équipe de l'UCSB avec une cellule tandem composée de deux couches de mélanges interpenétrés dont les spectres d'absorption sont complémentaires [36]. Cette étude montre aussi que l'inclusion d'une couche de TiO_x déposée par voie sol-gel qui joue un rôle d'espaceur optique et remplace efficacement la couche métallique semi-transparente entre les deux cellules.

Aujourd'hui, la principale technique de contrôle de la morphologie des mélanges interpénétrés repose sur l'application d'un recuit thermique [55, 56] qui permet d'obtenir une séparation de phases à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Cette séparation de phases mène à la création de chemins de percolation des charges électriques qui sont à l'origine de l'amélioration des propriétés électriques. Cependant, l'orientation des chaînes de polymères dans une direction privilégiée est difficilement contrôlable par recuit thermique. Pour cette raison, diverses techniques ont été développées pour orienter les chaînes de polymères dans une direction parallèle à la normale de la surface des cellules avant l'application d'un recuit thermique. On citera en particulier les travaux récents de S. Berson du CEA qui a obtenu un rendement de conversion externe de 3,6 % en mélangeant des fibres de P3HT avec du PCBM [57]. De même, G.K. Mor a obtenu un rendement de 4,1 % avec une cellule photovoltaïque composée de nanotubes d'oxyde de titane (TiO_2) remplis d'un mélange de P3HT:PCBM [58].

En conclusion, le rendement de conversion photoélectrique est passé de 1 à 6,7% en seulement une dizaine d'années. Les mélanges interpénétrés entre le P3HT et le PCBM sont les plus utilisés et l'optimisation de la morphologie de ces mélanges a donné des rendements de plus de 5 %. Aujourd'hui, plusieurs concepts coexistent, les cellules tandem constituées d'un empilement en série de matériaux aux spectres d'absorption complémentaires donnent les meilleurs rendements de conversion. Cette configuration semble être un moyen efficace d'augmenter la largeur du spectre d'absorption.

La figure 1.32 repère les dates majeures de l'évolution du rendement de conversion

photoélectrique des cellules photovoltaïque organiques. Les noms des laboratoires ou des sociétés qui ont réalisé les cellules photovoltaïques sont aussi indiqués.

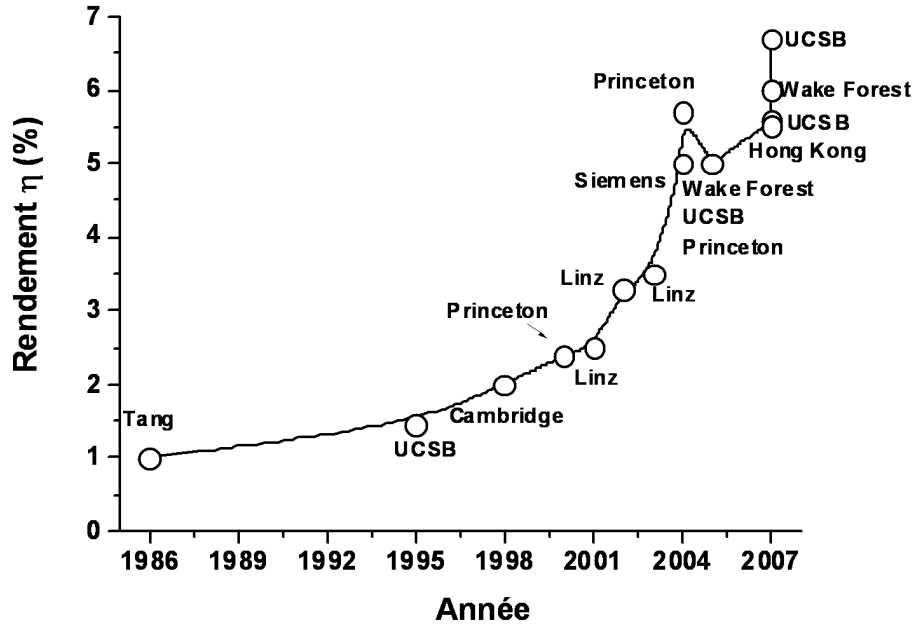


FIGURE 1.32: *Evolution des records de rendements de conversion photoélectrique des cellules solaires organiques*

1.7 Conclusion

La conversion de photons en charges électriques est réalisée au cours de plusieurs étapes qui ont chacune un rôle déterminant dans l'efficacité finale de conversion photoélectrique de la cellule. La compréhension du mécanisme de chaque étape est essentielle pour décrire le principe de conversion photoélectrique globale de cellules photovoltaïques organiques.

Les différentes structures de cellules telle que les bicouches ou les mélanges interpénétrés ainsi que les paramètres clefs comme la longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) ou encore la longueur de conduction des charges (L_{cc}) seront utilisées dans la suite du manuscrit.

Bibliographie

- [1] B. Eguer. L'électricité solaire photovoltaïque présent et futur. *Reflète de la physique*, 5:5, 2007.
- [2] EurObserv'ER. Baromètre photovoltaïque, 2006. <http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat-baro/observ/baro178.pdf>.
- [3] ADEME Département Energies Renouvelables. Le marché photovoltaïque en france, 2006. <http://www.ademe.fr>.
- [4] W. Shockley and H.J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 32:510, 1961.
- [5] M. Grätzel. Dye sensitized solid-state heterojunction solar cells. *Mrs. Bull.*, 30:23, 2005.
- [6] J.C. Brabec, J.A. Hauch, P. Schilinsky, and C. Waldauf. Production aspects of organic photovoltaics and their impact on the commercialization of devices. *Mrs. Bull.*, 30:50, 2005.
- [7] R. De Bettignies and S. Guillerez. Cathode composition greatly influences the lifetime of organic photovoltaic cells. *SPIE*, 10:1200606, 2006.
- [8] W.U. Huynh, J.J. Dittmer, and A. P. Alivisatos. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 295:2425, 2007.
- [9] L. Schmidt-Mende, S.M. Zakeeruddin, and M. Grätzel. Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic ruthenium-dye. *Appl. Phys. Lett.*, 86:013504, 2005.
- [10] S. Sensfuss and M. Al-Ibrahim. *Optoelectronic Properties of Conjugated Polymer/Fullerene Binary Pairs with Variety of LUMO Level Differences*, page 529. Edited by Sam-Shajing Sun et Niyazi Serdar Sariciftci, CRC Press, 2004.
- [11] S. Sensfuss, M. Al-Ibrahim, A. Konkin, G. Nazmutdinova, U. Zhokhavets, D. A. M. Gobsch, Egbe, and H.-K. Klemm, E. Roth. Characterization of potential donor acceptor pairs for polymer solar cells by esr, optical, and electrochemical investigations. *Proceedings of the SPIE*, 129:5215, 2004.
- [12] A.K. Ghosh and T. Feng. Merocyanine organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 49:5982, 1978.

-
- [13] J. Kalinowski, P. Camaioni, N. Di Marco, V. Fattori, and D. Giro. Operation mechanisms of thin film organic electroluminescent diodes. *J. Electronic*, 81:377, 1996.
- [14] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos, and R.A. Pascal. Charge-separation energy in films of p-conjugated organic molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 327:181, 2000.
- [15] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.*, 93:3693, 2003.
- [16] E. L. Frankevich, A. A. Lymar, I. Sokolik, F. E. Karasz, S. Blumstengel, R. H. Barghman, and H. H. Horhold. Polaron pair generation in poly(phenylene vinylenes). *Phys. Rev. B*, 46:9320, 1992.
- [17] A. Pivrikas, R. Osterbacka, G. Juska, K. Arlauskas, and H. Stubb. Time-dependent langvin-type bimolecular charge carrier recombination in regiorandom poly(3-hexylthiophene). *Synthetic Metals*, 155:242, 2005.
- [18] G. Dennler, A.J. Mozer, G. Juska, A. Pivrikas, R. Osterbacka, A. Fuchsbaauer, and N.S. Sariciftci. Charge carrier mobility and lifetime versus composition of conjugated polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Organic Electronics*, 7:229, 2006.
- [19] V. D. Mihailetschi, H. Xie, B. De Boer, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom. Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Funct. Mat.*, 16:699, 2006.
- [20] I. Riedel and V. Dyakonov. Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic devices. *phys. stat. sol.*, 6:1332, 2004.
- [21] J. Nelson, S. A. Choulisa, and J. R. Durrant. Charge recombination in polymeryfullerene photovoltaic devices. *Thin Solid Films*, 451:508, 2004.
- [22] G.A. Pivrikas, G. Juska, A. J. Mozer, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, and R. O Stubb, H. andsterbacka. Bimolecular recombination coefficient as a sensitive testing parameter for low-mobility solar-cell materials. *Phys. Rev. Lett.*, 94:176806, 2006.
- [23] G. Sliuzys, G. Juska, K. Arlauskas, A. Pivrikas, R. Osterbacka, M. Scharber, A. Mozer, and N.S. Sariciftci. Recombination of photogenerated and injected charge carriers in p-conjugated polymer/fullerene blends. *Thin Solid Films*, 511:224, 2006.
- [24] J. G. Müller, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, M. C. Scharber, Sariciftci N. S., C. J. Brabes, and U. Scherf. Ultrafast dynamics of charge carrier photogeneration and geminate recombination in conjugated polymer:fullerene solar cells. *Phys. rev. B, condens. matter mater. phys.*, 72:195208, 2005.
- [25] L.J.A. Koster, E.C.P. Smits, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B*, 72:085205, 2005.

- [26] H.J. Snaith, A.C. Arias, A.C. Morteani, C. Silva, and R.H. Friend. Charge generation kinetics and transport mechanisms in blended polyfluorene photovoltaic devices. *Nano Letters*, 2:1353, 2002.
- [27] A. Moliton and J.-M. Nunzi. How to model the behaviour of organic photovoltaic cells. *Polym Int*, 55:583, 1992.
- [28] S. Martinuzzi. Les cellules solaires au silicium cristallin. *Reflcts de la physique*, 5:8, 2007.
- [29] L.C. Lin, H.F. Meng, J.T. Shy, S.F. Horng, L.S. Yu, and C. Chem. Triplet-to-singlet exciton formation in poly(p-phenylene-vinylene) light-emitting diodes. *Phys. Rev. Lett.*, 90:036601, 2003.
- [30] T.J. Savenije, J.M. Warman, and A. Goossens. Visible light sensitisation of titanium dioxide using a phenylene vinylene polymer. *Chem. Phys. Lett.*, 287:148, 1998.
- [31] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kip-pelen, B. Domercq, and S. Yoo. Interface modification of ito thin films: organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 445:342, 2003.
- [32] A. Moliton. *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*, page 133. Springer-Verlag France et France Telecom R&D, Paris, 2003.
- [33] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270:1789–91, 1995.
- [34] T. Martens, J. D’Haen, T. Munters, Z. Beelen, L. Goris, J. Manca, M. D’Olieslaeger, D. Vanderzande, L. De Schepper, and R. Andriessen. Disclosure of the nanostructure of mdmo-ppv:pcbm bulk hetero-junction organic solar cells by a combination of spm and tem. *Synth. Met.*, 138:243, 2003.
- [35] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaeffler, A. Hinsch, M. Ch. Lux-Steiner, and N.S. Sariciftci. Efficiency limiting morphological factors of mdmo-ppv:pcbm plastic solar cells. *Thin Solid Films*, 511:587, 2006.
- [36] J. Young, K.K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, and A.J. Heeger. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science*, 317:222, 2007.
- [37] C. W. Tang. Two layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48:183, 1986.
- [38] A. J. Heeger. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of poly-meric materials. *Synth. Met.*, 125:23, 2002.
- [39] M. Granstrom, K. Petritsch, Ac. Arias, A. Lux, M.R. Andersson, and R.H. Friend. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature*, 395:257, 1998.
- [40] V. P. Peumans, Bulovic and S. R. Forrest. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 76:2650, 2000.

-
- [41] S.E. Shaheen, Ch.J. Brabec, and N.S. Sariciftci. 2.5 % efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 78:841, 2000.
- [42] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, and N.S. Sariciftci. Effect of lif/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 80:1288, 2001.
- [43] C.F. Padinger, R.S. Rittberger, and N.S. Sariciftci. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 13:85, 2003.
- [44] G. Li, V. Shrotrya, J. Huang, Y. Yao, T. moriarty, K. Emery, and Y. Yang. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.*, 4:864, 2005.
- [45] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A.J. Heeger. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv. Func. Mater.*, 15:1617, 2005.
- [46] K. Kim, J. Liu, M.A.G. Namboothiry, and D. L. Carroll. Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.*, 90:163511, 2007.
- [47] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D.L. Carroll. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl-(6,6)c61 blends. *Appl. Phys. Lett.*, 87:083506, 2005.
- [48] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C.-S. Ha, and M. Ree. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nature Materials*, 5:197, 2006.
- [49] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, and S.R. Forrest. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.*, 85:5757, 2005.
- [50] S.J. Drechsel, B. Maennig, F. Kozlowski, D. Gebeyehu, A. Werner, M. Koch, K. Leo, and M. Pfeiffer. High efficiency organic solar cells based on single or multiple pin structures. *Tin solid films*, 451:515, 2004.
- [51] b. Maennig, J. drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N.S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, and J. Parisi. Organic p-i-n solar cells. *Appl. Phys. A*, 79:1, 2004.
- [52] J. Xue, B.P. Rand, S. Uchida, and S.R. Forrest. Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. ii. device performance. *J. Appl. Phys.*, 98:124903, 2005.
- [53] M. Y. Chan, S.L. Lai, M.K. Fung, C.S. Lee, and S.T. Lee. Doping-induced efficiency enhancement in organic photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.*, 90:023504, 2007.

- [54] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nat. Mater.*, 6:497, 2007.
- [55] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyng, C. Deibel, J. D’Haen, P. Heremans, J. Poortmans, and J.V. Manca. Characterization of poly(p-phenylene vinylene)/methanofullerene blends of polymer solar cells by time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Appl. Surf. Science*, 231:274, 2004.
- [56] X.N. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, and R. Janssen. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano Lett.*, 5:579, 2005.
- [57] S. Berson, R. De Bettignies, S. Bailly, and S. Guillerez. Poly(3-hexylthiophene) fibers for photovoltaic applications. *Adv. Funct. Mater.*, 17:1377, 2007.
- [58] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, and C.A. Grimes. High efficiency double heterojunction polymer photovoltaic cells using highly ordered tio2 nanotube arrays. *Appl. Phys. Lett.*, 91:152111, 2007.

Chapitre 2

Outils théoriques et modèles numériques

Dans ce chapitre nous allons présenter les outils théoriques qui seront utilisés pour modéliser les propriétés optiques et électriques des cellules photovoltaïques organiques. Pour chaque étape de la conversion photovoltaïque, nous décrirons les hypothèses de modélisation ainsi que le modèle théorique employé.

Dans un premier temps, nous commencerons par décrire les hypothèses de calcul nécessaires pour appliquer la théorie des couches minces puis nous donnerons les étapes de calcul qui mènent à l'obtention de la matrice caractéristique d'un empilement de couches minces. Nous montrerons aussi comment à partir de paramètres comme l'indice complexe des matériaux (n la partie réelle et k la partie imaginaire) et l'épaisseur des couches il est possible de modéliser les propriétés optiques d'un empilement et de calculer la valeur des termes spécifiques aux cellules photovoltaïques.

Dans un deuxième temps, nous présenterons les modèles théoriques qui permettent de modéliser la diffusion des excitons et le transport des charges électriques dans les cellules photovoltaïques organiques.

Enfin, nous décrirons le principe de l'algorithme d'optimisation ainsi que la méthode d'optimisation des épaisseurs d'un empilement qui a pour but de maximiser le champ électromagnétique ou l'énergie dissipée dans les zones photoactives.

2.1 Théorie des couches minces

2.1.1 Introduction

Le champ électromagnétique est composé de deux grandeurs : le champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ et le champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$. La connaissance de ces deux champs est indispensable pour calculer :

- Les propriétés optiques d'un empilement de couches minces (réflexion (R), trans-

mission (T) et absorption (A))

- La répartition spectrale de l'énergie dissipée (Q)
- Le taux d'absorption de photons (G)

Dans cette partie, nous rappellerons la dépendance de l'amplitude de l'onde électromagnétique en fonction de la polarisation puis nous donnerons la définition de l'admittance optique qui relie le champ électrique $\vec{\mathcal{E}}$ et le champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$. Nous détaillerons ensuite la procédure d'obtention de la matrice caractéristique qui relie les composantes tangentielles du champ électromagnétique de la première et de la dernière interface d'un empilement de couches minces. Enfin nous terminerons cette partie en donnant la méthode de calcul de termes spécifiques tels que l'énergie dissipée (Q) ou le taux de génération de photons (G).

2.1.2 Rappel sur les ondes planes monochromatiques

A l'aide des équations de Maxwell on établit l'équation de propagation dans un milieu de permittivité ϵ et de perméabilité μ d'une onde électromagnétique monochromatique :

$$\Delta \vec{\mathcal{E}} = \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{E}}}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

avec $\vec{\mathcal{E}}$ le champ électrique. Une solution générale de cette équation pour une onde plane se propageant dans la direction $\vec{u} = \alpha x + \beta y + \gamma z$ du repère cartésien $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ et de pulsation temporelle ω , est la somme de deux ondes planes dont l'une se propage dans le sens des z croissants (appelée onde progressive), et l'autre dans le sens des z décroissants (appelée onde rétrograde). On utilisera la notation complexe pour représenter le champ électromagnétique.

La forme générale d'une onde plane monochromatique dans un milieu de permittivité ϵ et de perméabilité μ s'écrit en résolvant l'équation de propagation (2.1). Le champ \mathcal{E} d'une onde plane électromagnétique monochromatique la plus générale se propageant dans la direction du vecteur \vec{u} peut s'écrire :

$$\overrightarrow{\mathcal{E}(z, t)} = |\mathcal{E}| e^{i(\omega t - \frac{2\pi N}{\lambda_0}(\alpha x + \beta y + \gamma z))} \vec{u} \quad (2.2)$$

où N est l'indice de réfraction complexe égal à $(N = n - ik)$ et $|\mathcal{E}|$ est l'amplitude du champ électrique incident. Dans la suite du manuscrit \mathcal{E} et \mathcal{H} désigneront respectivement les grandeurs scalaires des champs électriques et magnétiques. La représentation de la propagation d'une onde électromagnétique plane et monochromatique est donnée en figure 2.1.

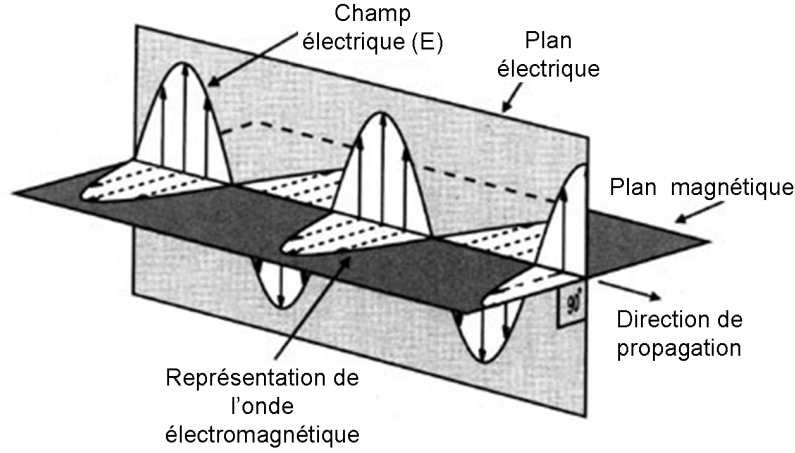


FIGURE 2.1: Représentation de l'onde électromagnétique

2.1.3 État de polarisation

Pour simplifier les calculs, on considère une onde plane monochromatique se propageant selon l'axe z du repère cartésien $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$. On supposera que les couches sont non magnétiques et donc que $\mu = \mu_0$. A partir des équations de Maxwell, on montre que l'équation reliant $\vec{\mathcal{E}}$ et $\vec{\mathcal{H}}$ permet de définir l'admittance optique Y :

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{N}{c\mu} (\vec{z} \wedge \vec{\mathcal{E}}) = Y (\vec{z} \wedge \vec{\mathcal{E}}) \quad (2.3)$$

Ce qui implique :

$$\frac{\|\vec{\mathcal{H}}\|}{\|\vec{\mathcal{E}}\|} = Y = \frac{N}{c\mu} = N\epsilon_0 c \quad (2.4)$$

La quantité $\frac{N}{c\mu}$ est appelée admittance du milieu et est notée Y alors que l'admittance du vide sera $\mathcal{Y} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}$ et comme $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1$ aux longueurs d'onde du spectre visible et $c^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}$ on aura :

$$\frac{N}{c\mu} = N\mathcal{Y} \quad (2.5)$$

ce qui implique que :

$$Y = N\mathcal{Y} \quad (2.6)$$

On déduit aussi, d'après l'équation (2.3), qu'une onde plane monochromatique est caractérisée par la présence dans le même plan de $\vec{\mathcal{H}}$ et $\vec{\mathcal{E}}$ et que ce plan de polarisation est perpendiculaire à la direction de propagation \vec{z} . Le repère formé par $\vec{\mathcal{E}}$, $\vec{\mathcal{H}}$ et \vec{u} forme donc un trièdre direct. La trajectoire de $\vec{\mathcal{E}}$ en fonction du temps dans le plan de polarisation définit l'état de polarisation qui peut être rectiligne, circulaire ou elliptique. Par exemple,

la trajectoire de $\vec{\mathcal{E}}$ dans le plan $\widehat{\vec{x}, \vec{y}}$ pour une onde plane polarisée elliptiquement correspondra au tracé d'une ellipse tandis que pour une onde polarisée linéairement ce sera une droite. La polarisation la plus courante est la polarisation elliptique.

On retiendra que la polarisation d'une onde plane monochromatique dépend du déphasage entre les composantes orthogonales du plan de polarisation de $\vec{\mathcal{E}}$. La figure 2.2 représente la trajectoire de $\vec{\mathcal{E}}$ dans le plan d'onde $z=0$ pour différents états de polarisation rectiligne, circulaire et elliptique.

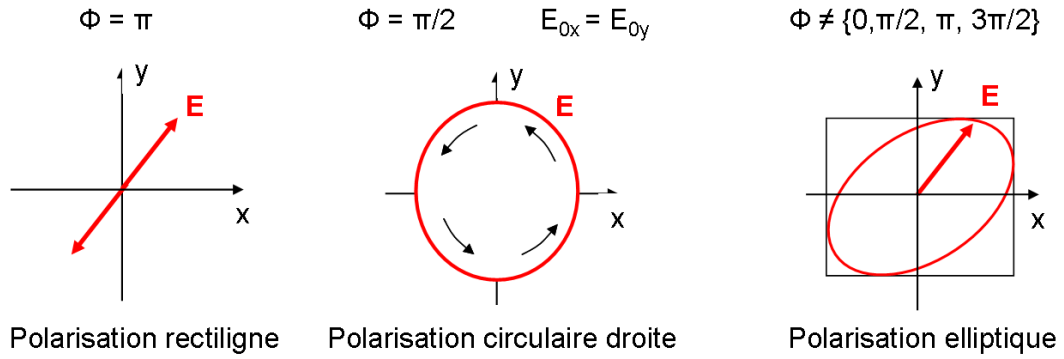


FIGURE 2.2: Polarisation de \mathcal{E} en fonction de Φ

Une onde électromagnétique aura une polarisation transverse électrique (TE ou s) si $\vec{\mathcal{E}}$ est perpendiculaire au plan d'incidence et une polarisation transverse magnétique (TM ou p) si $\vec{\mathcal{E}}$ est parallèle au plan d'incidence.

2.1.4 Matrice caractéristique d'une couche mince

Comme les cellules photovoltaïques organiques sont constituées d'un empilement de couches minces la lumière incidente va subir une succession de réflexions et de transmissions à l'interface de chaque couche d'épaisseur inférieure à la longueur de cohérence entraînant l'addition cohérente des amplitudes complexes des phases des ondes et donc la modulation du champ électromagnétique.

Dans ce paragraphe nous allons définir la forme générale de la matrice caractéristique d'une seule couche mince. On considère ici un empilement simple composé d'un substrat semi infini d'indice complexe $\epsilon_2 = (n_2 - ik_2)^2$, d'une couche mince d'indice complexe $\epsilon_1 = (n_1 - ik_1)^2$ et d'un milieu incident semi infini d'indice complexe $\epsilon_0 = n_0^2$. Où θ_i est l'angle entre la direction de propagation de l'onde incidente dans la couche n°i et la normale à la surface de l'empilement et λ_0 est la longueur d'onde incidente. E_{inc} est le champ électrique incident dont l'énergie est notée Q_{inc} . Les interfaces sont supposées planes et les milieux sont supposés homogènes et isotropes. On se place dans un repère cartésien $\widehat{\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}}$. L'axe \vec{z} dans le sens de la profondeur de la cellule est dirigé selon la normale à la surface des couches organiques. L'origine de l'axe \vec{z} est choisie au niveau de

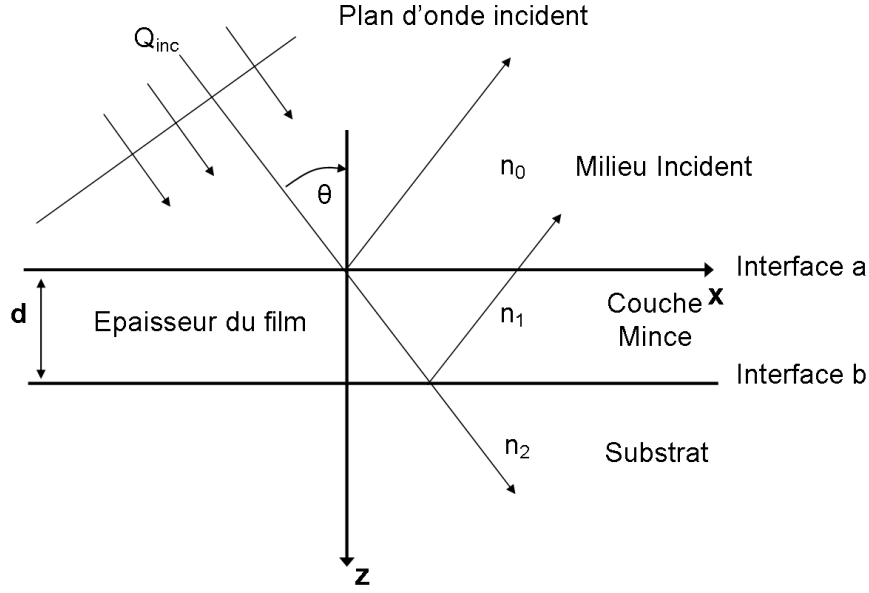


FIGURE 2.3: Onde incidente arrivant sur un empilement simple

l'interface milieu incident/couche mince n°1 et les axes \vec{x} et \vec{y} sont parallèles à la surface du substrat. L'origine se situe au niveau de l'interface milieu incident/couche mince. Le schéma de cet empilement est donné en figure 2.3.

On décompose le champ selon deux directions opposées l'une dans le sens des z positifs appelée onde progressive et l'autre dans le sens des z négatifs appelée onde rétrograde. On introduit la notation $+$ et la notation $-$ pour désigner respectivement la direction de l'onde progressive et son opposée.

On décompose le champ électrique d'une onde plane monochromatique se propageant suivant la direction $\vec{u} = \alpha\vec{x} + \gamma\vec{z}$ selon les directions \vec{x} et \vec{z} . En remplaçant $N = n - ik$ dans l'équation (2.2) on obtient :

$$\overrightarrow{\mathcal{E}(z, t)} = |\mathcal{E}_x| e^{-\frac{2\pi kx}{\lambda_0}} e^{i(\omega t - (\frac{2\pi n}{\lambda_0})x)} \vec{x} + |\mathcal{E}_z| e^{-\frac{2\pi kz}{\lambda_0}} e^{i(\omega t - (\frac{2\pi n}{\lambda_0})z)} \vec{z} \quad (2.7)$$

Pour simplifier les expressions, on désignera les composantes tangentielles du champ électromagnétique par E et H et l'admittance optique d'une couche par η . Les composantes tangentielles notées E et H ne doivent pas être confondues avec les valeurs scalaires du champ électromagnétique notées \mathcal{E} et \mathcal{H} . Dans le schéma de la figure 2.3, les composantes tangentielles sont dirigées selon la direction x . Par analogie avec l'équation (2.4) on définira l'admittance de la couche n°1 (η_1) d'indice complexe N_1 par :

$$\eta_1 = \frac{\mathcal{H}_{x1}}{\mathcal{E}_{x1}} = \frac{H}{E} \quad (2.8)$$

Selon la polarisation et l'angle d'incidence on aura l'admittance d'une couche i d'indice

η_i qui sera égale à :

$$\eta_i = N_i \mathcal{Y} \cos(\theta_i) \text{ en polarisation TE} \quad \eta_i = \frac{N_i \mathcal{Y}}{\cos(\theta_i)} \text{ en polarisation TM} \quad (2.9)$$

avec \mathcal{Y} l'admittance du vide. Comme il n'y a pas d'onde dirigée selon le sens négatif dans le substrat on aura à l'interface b : $E_b = E_{2b}^+$ où les indices 1 et 2 désignent respectivement les milieux 1 (couches minces) et 2 (substrat) (figure 2.3). En appliquant la continuité des composantes tangentielles du champ électromagnétique à l'interface b on obtient le système :

$$\begin{aligned} E_b &= E_{1b}^+ + E_{1b}^- \\ H_b &= \eta_1 E_{1b}^+ - \eta_1 E_{1b}^- \end{aligned} \quad (2.10)$$

Ce qui donne

$$\begin{aligned} E_{1b}^+ &= \frac{1}{2} \left(E_b + \frac{H_b}{\eta_1} \right) \\ E_{1b}^- &= \frac{1}{2} \left(E_b - \frac{H_b}{\eta_1} \right) \\ H_{1b}^+ &= \eta_1 E_{1b}^+ = \frac{1}{2} (H_b + \eta_1 E_b) \\ H_{1b}^- &= -\eta_1 E_{1b}^- = \frac{1}{2} (H_b - \eta_1 E_b) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Si e_i est la distance séparant deux interfaces alors le champ électromagnétique entre deux points $M(x,y,z)$ et $M(x,y,z+e_i)$ sera déphasé de $e^{(i\delta_i)}$ pour les ondes positives et de $e^{(-i\delta)}$ pour les ondes négatives où δ_i est le déphasage induit par la traversée d'une couche d'épaisseur e_i :

$$\delta_i = \frac{2\pi N_i e_i \cos(\theta_i)}{\lambda_0} \quad (2.12)$$

Ce qui implique que le champ électromagnétique à l'interface a s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{1a}^+ &= \frac{1}{2} \left(E_b + \frac{H_b}{\eta_1} \right) e^{(i\delta_1)} \\ E_{1a}^- &= \frac{1}{2} \left(E_b - \frac{H_b}{\eta_1} \right) e^{(-i\delta_1)} \\ H_{1a}^+ &= \frac{1}{2} (H_b + \eta_1 E_b) e^{(i\delta_1)} \\ H_{1a}^- &= \frac{1}{2} (H_b - \eta_1 E_b) e^{(-i\delta_1)} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Or à l'interface a on a $E_a = E_{1a}^+ + E_{1a}^-$, donc

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{e^{(i\delta_1)} + e^{(-i\delta_1)}}{2} E_b + \frac{e^{(i\delta_1)} - e^{(-i\delta_1)}}{2\eta_1} H_b \\ &= E_b \cos(\delta_1) + H_b \frac{i \sin(\delta_1)}{\eta_1} \end{aligned} \quad (2.14)$$

2.1 Théorie des couches minces

Et à l'interface b on a $H_a = H_{1a}^+ + H_{1a}^-$, donc

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{e^{(i\delta_1)} - e^{(-i\delta_1)}}{2} E_b \eta_1 + \frac{e^{(i\delta_1)} + e^{(-i\delta_1)}}{2} H_b \\ &= E_b i \eta_1 \sin(\delta_1) + H_b \cos(\delta_1) \end{aligned} \quad (2.15)$$

En exprimant les composantes tangentielle de \mathcal{E} et \mathcal{H} à l'interface a en fonction de celle à l'interface b , on obtient finalement :

$$\begin{pmatrix} E_a \\ H_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\delta_1) & \frac{j \sin(\delta_1)}{\eta_1} \\ j \sin(\delta_1) \eta_1 & \cos(\delta_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_b \\ H_b \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Cette relation définit la matrice caractéristique d'une seule couche mince (figure 2.3). Cette relation ne s'applique que dans le cas où le substrat est semi infini et que l'épaisseur de la couche mince est inférieure à la longueur de cohérence de la lumière dans le visible.

2.1.5 Matrice caractéristique d'un empilement de couches minces

Nous allons maintenant définir la forme générale d'une matrice caractéristique d'un empilement de m couches minces. Pour cela on considère que le milieu incident est semi infini et transparent et que la structure générale est constituée d'un empilement de m couches minces parallèles déposées sur un substrat semi infini (voir la figure 2.4).

On supposera que chaque couche est homogène et isotrope et séparée des autres couches par des interfaces planes. On se place dans un repère orthonormé $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$. L'axe \vec{z} représente la profondeur la cellule et est dirigé selon la normale à la surface des couches vers le substrat. Les axes \vec{x} et \vec{y} sont parallèles à la surface du substrat. L'origine $z = 0$ se situe au niveau de l'interface ($i = 0$) milieu incident/couche n°1. E_{inc} est le champ électrique incident dont l'énergie sera notée Q_{inc} . D'une manière générale et sans préciser la nature des matériaux, la première interface est substrat transparent/ anode ($i=0$) et la dernière interface sera couche $i = m - 1$ / cathode ($i = m$). Les couches sont définies par l'épaisseur mécanique e_i , l'indice complexe $N = n - ik$ avec n l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction. Dans le cas où l'on a m couches minces comme dans la figure 2.4 et en généralisant l'équation (2.18), les composantes tangentielle du champ électromagnétique à l'interface $i = 0$ (E_0 et H_0) s'expriment donc en fonction des composantes tangentielle du champ à l'interface $i = m$ (E_m et H_m) par un produit de matrices :

$$\begin{pmatrix} E_0 \\ H_0 \end{pmatrix} = \prod_{i=0}^m \begin{pmatrix} \cos(\delta_{i+1}) & \frac{j \sin(\delta_{i+1})}{\eta_{i+1}} \\ j \sin(\delta_{i+1}) \eta_{i+1} & \cos(\delta_{i+1}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_m \\ H_m \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

En divisant par E_m on obtient

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{E_0}{E_m} \\ \frac{H_0}{E_m} \end{pmatrix} = \prod_{i=0}^m \begin{pmatrix} \cos(\delta_{i+1}) & \frac{j \sin(\delta_{i+1})}{\eta_{i+1}} \\ j \sin(\delta_{i+1}) \eta_{i+1} & \cos(\delta_{i+1}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_m \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

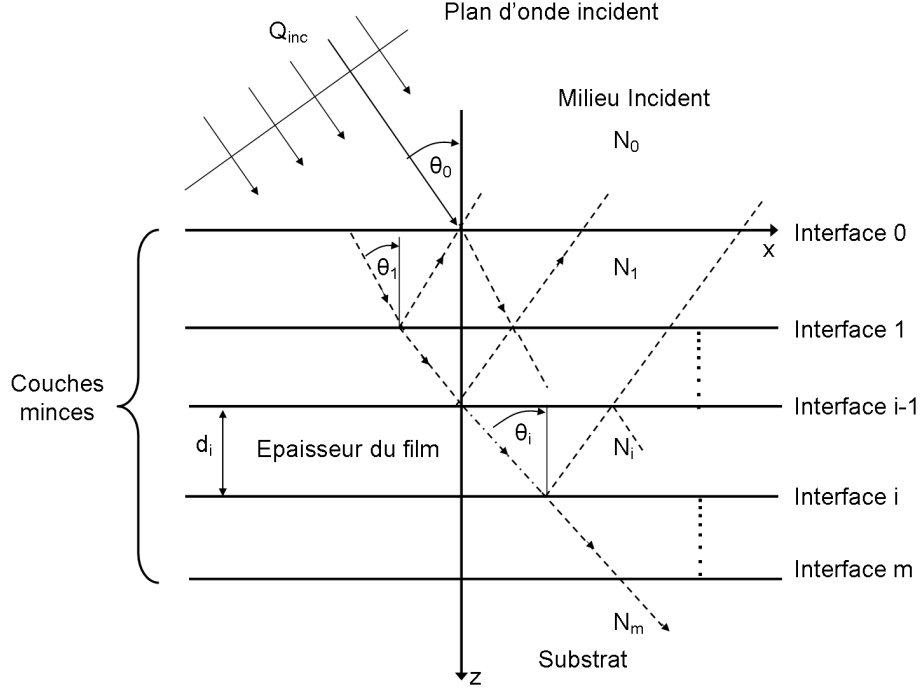


FIGURE 2.4: *Modèle d'un empilement de couches minces*

avec η_m l'admittance du substrat qui est la dernière couche et :

$$\begin{aligned} B &= \frac{E_0}{E_m} \\ C &= \frac{H_0}{E_m} \end{aligned} \quad (2.19)$$

L'équation (2.18) constitue la matrice caractéristique d'un empilement de couches minces. Ainsi en développant l'équation (2.18) on obtient au final l'expression du champ E_0 à la première interface en fonction de l'épaisseur e_i de chaque couche, de la longueur d'onde λ_i , de l'admittance de la dernière interface η_m et de l'angle d'incidence θ_0 .

De manière analogue au cas précédent avec une seule couche on définira par Y l'admittance d'un empilement de couches minces comme étant égal au rapport de \mathcal{H} et \mathcal{E} à la première interface ($i=0$) soit :

$$Y = \frac{\mathcal{H}_0}{\mathcal{E}_0} \quad (2.20)$$

Les équations (2.17) et (2.18) sont valables quel que soit l'angle d'incidence et la polarisation qui interviennent dans l'expression de l'admittance optique des composantes du champ d'après l'équation (2.9). Pour modéliser les caractéristiques optiques des cellules photovoltaïques on se placera, sauf mention spéciale, en incidence normale où l'on a $\eta = N\mathcal{Y}$ en polarisations TE ou TM ((2.9)) et comme $Y = N\mathcal{Y}$ d'après (2.6) on en déduit que $\eta = Y$, ce qui implique qu'en incidence normale $\frac{\mathcal{H}_0}{\mathcal{E}_0} = \frac{H_0}{E_0}$. On conclut donc

que l'admittance optique de l'empilement en incidence normale dépend des composantes tangentielles du champ électromagnétique :

$$Y = \frac{H_0}{E_0} = \frac{C}{B} \quad (2.21)$$

La relation (2.21) qui donne l'admittance optique d'un empilement en fonction des composantes tangentielles du champ électromagnétique et en fonction des termes B et C (voir équation (2.19)) sera utilisée dans les calculs suivants.

2.2 Calcul des propriétés optiques des cellules photovoltaïques

2.2.1 Détermination des grandeurs caractéristiques

Pour modéliser les propriétés optiques des cellules photovoltaïques nous avons utilisé un logiciel qui repose sur la théorie décrite précédemment [1, 2]. La base de ce logiciel a été développée en collaboration avec Michel Cathelinaud de l'Institut Fresnel (UMR 6133 Marseille). Ce logiciel, basé sur un code Fortran, était utilisé à l'origine pour le calcul et la synthèse d'empilements de couches minces (filtres interférentiels) et après pour le contrôle de l'épaisseur des couches déposées in situ dans un bâti d'évaporation. Dans le cas de cellules photovoltaïques la problématique est équivalente à celle du design des filtres interférentiels puisque ce sont les propriétés optiques de l'empilement en particulier l'absorption optique qu'il faut modéliser ou optimiser mais dans une zone précise de la cellule.

Le vecteur de Poynting (\vec{P}) est dirigé selon la direction de propagation d'une onde électromagnétique et son module P est égal à la densité de puissance instantanée transportée par une onde plane électromagnétique.

$$\vec{P} = \vec{\mathcal{E}} \times \vec{\mathcal{H}} \quad (2.22)$$

Mais pour une onde plane électromagnétique la fréquence d'oscillation de P est très élevée aux fréquences optiques. En pratique l'observation avec un photodétecteur de la valeur instantanée du module du vecteur de Poynting (P) aux fréquences optiques n'est pas possible et l'on observera plutôt la valeur moyenne du module du vecteur de Poynting appelée aussi irradianance (I) (souvent appelée à tort intensité). Pour une onde plane électromagnétique la formule de l'irradianance qui correspond à la moyenne temporelle du module du vecteur de Poynting sera :

$$\langle \vec{P} \rangle = \vec{I} = \frac{1}{2} \text{Re} (\vec{\mathcal{E}} \wedge \vec{\mathcal{H}}^*) \quad (2.23)$$

Or dans le cas d'une onde dirigée selon l'axe z,

$$\vec{\mathcal{H}} = y(\vec{z} \wedge \vec{\mathcal{E}}) \quad (2.24)$$

On obtient que :

$$I = \text{Re}(\frac{1}{2}\mathcal{E}\mathcal{H}^*) = \text{Re}(\frac{1}{2}y|\mathcal{E}|^2) = \text{Re}(\frac{1}{2}N\mathcal{Y}|\mathcal{E}|^2) = \frac{1}{2}n\mathcal{Y}|\mathcal{E}|^2 \quad (2.25)$$

Enfin pour déterminer la densité de puissance énergétique (Q) dans un matériau d'indice complexe N et de volume (dx.dy.dz) nous appliquons la formule de conservation de l'énergie dans le milieu d'admittance η qui stipule que la divergence du vecteur de Poynting est égale à la densité de puissance énergétique dans le volume intérieur à cette surface :

$$Q + \text{div}\vec{I} = 0 \quad (2.26)$$

Dans le cas où le champ $\vec{\mathcal{E}}$ est dirigée selon l'axe z, l'équation générale de $\vec{\mathcal{E}}$ devient avec $N = n - ik$:

$$\vec{\mathcal{E}} = |\mathcal{E}| e^{i\omega t} e^{i(-\frac{2\pi}{\lambda_0})Nz} \vec{z} = |\mathcal{E}| e^{-(\frac{2\pi}{\lambda_0})kz} e^{i\omega t} e^{-i(\frac{2\pi}{\lambda_0})nz} \vec{z} \quad (2.27)$$

Comme l'onde est dirigée selon l'axe z du repère cartésien, on a $\text{div}(\vec{I}) = \frac{\partial I}{\partial z}$ et avec l'équation (2.25) on obtient l'expression générale de la densité de puissance énergétique (Q) dans un matériau d'indice complexe $N = n - ik$ en un point z et pour une longueur d'onde λ :

$$Q = \frac{1}{2}\alpha n \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathcal{E}|^2 \quad (2.28)$$

avec $\mathcal{Y} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}$ où ϵ_0 est la permittivité du vide et μ_0 est la perméabilité du vide et $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda_0}$ est le coefficient d'absorption.

D'après l'équation (2.28) la densité de puissance énergétique incidente Q_{inc} dans le milieu incident d'indice complexe $n_0 - ik_0$ est :

$$Q_{inc} = \frac{1}{2}n_0 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathcal{E}|_{inc}^2 \quad (2.29)$$

En faisant le rapport de (2.28) sur (2.29) on obtient :

$$Q(z, \lambda) = \frac{n}{n_0} \alpha Q_{inc} \left| \frac{\mathcal{E}(z, \lambda)}{\mathcal{E}_{inc}} \right|^2 \quad (2.30)$$

Cette équation 2.30 est l'équation de la densité de puissance énergétique en un point z de la couche d'indice de réfraction n et pour une longueur d'onde λ . La densité de puissance énergétique $Q(z, \lambda)$ est proportionnelle à $\alpha |\mathcal{E}(z)|^2$.

En pratique on a accès à la densité d'énergie incidente par unité de temps et de longueur d'onde λ : $Q_{inc}(\lambda)$ ($J.s^{-1}.m^{-2}.nm^{-1}$), ce qui correspond à la densité de puissance en $W.m^{-2}.nm^{-1}$. Ce qui implique, d'après l'équation (2.30), que l'unité de la densité de puissance énergétique $Q(z, \lambda)$ sera le $W.m^{-2}.nm^{-2}$. Pour simplifier la désignation des

2.2 Calcul des propriétés optiques des cellules photovoltaïques

termes dans la suite du manuscrit nous appellerons Q : l'énergie dissipée au lieu de densité d'énergie dissipée par unité de temps. De plus, la notation Q_i sera utilisée pour désigner l'énergie dissipée dans la couche i .

Pour calculer l'énergie dissipée dans une couche i on intègre l'énergie $Q(z, \lambda)$ sur l'épaisseur de la couche i . Pour cela on utilise la méthode numérique dite de Gauss-Legendre [15] qui permet d'obtenir des valeurs approchées acceptables avec un nombre de points assez réduit, pourvu que la fonction à intégrer ne présente pas de trop grandes variations, ce qui peut être admis dans notre cas.

Pour obtenir l'énergie dissipée dans une zone d'épaisseur $z = z_2 - z_1$ on intégrera $Q(z, \lambda)$ selon z . L'unité de $Q(\lambda)$ sera donc en $W.m^{-2}.nm^{-1}$.

$$Q(\lambda) = \int_{z=z_1}^{z=z_2} Q(z, \lambda) dz \quad (2.31)$$

Et pour obtenir l'énergie dissipée sur une plage de longueurs d'onde $\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ on intégrera $Q(z, \lambda)$ sur λ . L'unité de l'énergie dissipée $Q(z)$ est identique à celle de $Q(\lambda)$.

$$Q(z) = \int_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} Q(z, \lambda) d\lambda \quad (2.32)$$

Enfin l'énergie dissipée dans une couche i d'intervalle $z_1 < z < z_2$ sur un domaine de longueur d'onde $\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ est obtenue par double intégration de $Q(z, \lambda)$ sur λ et z . L'unité de l'énergie dissipée Q_i deviendra des $W.m^{-2}$

$$Q_i = \int_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} \int_{z=z_1}^{z=z_2} Q(z, \lambda) d\lambda dz \quad (2.33)$$

De la même manière on calcule aussi le taux d'absorption de photons $G(z, \lambda)$ dans les couches photoactives comme étant égal au rapport de l'énergie dissipée dans les couches photoactives par l'énergie des photons incidents. L'unité est en $m^{-4}.s^{-1}$

$$G(z, \lambda) = \frac{Q(z, \lambda)}{h\nu} \quad (2.34)$$

Et si on intègre $G(z, \lambda)$ sur λ selon la méthode de Gauss-Legendre on obtient le taux de génération G en fonction de z . L'unité de $G(z)$ est en $m^{-3}.s^{-1}$.

$$G(z) = \int_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda=\lambda_2} G(z, \lambda) d\lambda \quad (2.35)$$

En pratique il faut définir avant les calculs : le pas de calcul, la largeur spectrale, l'épaisseur de la zone de calcul et la géométrie de l'empilement. Au final on obtient la valeur spectrale du champ électrique en fonction de la profondeur. A titre d'exemple la figure 2.5 représente la répartition du module du champ électrique $|\frac{E(z, \lambda)}{E_0(z, \lambda)}|^2$ en fonction de la longueur d'onde (λ) et de la profondeur de l'empilement dans une cellule photovoltaïque organique. La structure de la cellule étudiée est : ITO (96 nm) / PEDOT (45 nm) /

Polyfluorène (10 nm)/C60 (28 nm) / Al (100 nm). On observe clairement les oscillations du champ électromagnétique.

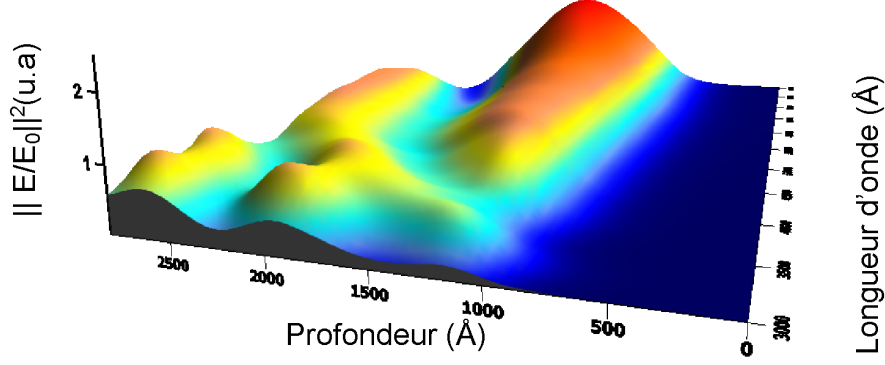


FIGURE 2.5: $\left| \frac{E(z, \lambda)}{E_0(z, \lambda)} \right|^2$ en fonction de la longueur d'onde (Å) et de la profondeur de l'empilement (Å). L'empilement de la cellule étudiée est : ITO (96 nm) / PEDOT (45 nm) / Poly fluorène (10 nm)/C60 (28 nm) / Al (100 nm)

2.2.2 Calcul de R, T et A

D'après les équations (2.17) et (2.18), la connaissance des indices optiques et des épaisseurs de chaque couche suffit à calculer la valeur des propriétés optiques comme l'absorption A, la réflexion R et la transmission T de l'empilement complet.

Si on reprend la structure de l'empilement de la figure 2.4 et d'après l'équation (2.19) issue de la matrice caractéristique de l'empilement, on obtient :

$$BC^* = \frac{E_0 H_0^*}{E_m E_m^*} \quad (2.36)$$

En combinant l'équation (2.25) et (2.36) on obtient l'irradiance à la première interface $i = 0$:

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{1}{2} \text{Re}(E_0 H_0^*) \\ &= \frac{1}{2} \text{Re}(BC^* E_m E_m^*) \end{aligned} \quad (2.37)$$

et comme $(1 - R)I_{inc} = I_0$ avec I_{inc} l'irradiance incidente et I_0 l'irradiance à l'interface $i = 0$ on obtient :

$$I_{inc} = \frac{\text{Re}(BC^* E_n E_n^*)}{2(1 - R)} = \frac{\text{Re}(BC^*) E_n E_n^*}{2(1 - R)} \quad (2.38)$$

De même l'irradiance moyenne à la dernière interface $i = m$ est :

$$\begin{aligned} I_m &= \frac{1}{2} \text{Re}(E_m H_m^*) \\ &= \frac{1}{2} \text{Re}(E_m \eta_m E_m^*) \\ &= \frac{1}{2} \text{Re}(\eta_m) E_m E_m^* \end{aligned} \quad (2.39)$$

2.2 Calcul des propriétés optiques des cellules photovoltaïques

avec η_m l'admittance de la couche m (voir équation (2.8)). Comme la transmission (T) est le rapport de la puissance qui quitte l'empilement par la puissance qui entre dans l'empilement, on obtient :

$$T = \frac{I_m}{I_{inc}} = \frac{Re(\eta_m)(1 - R)}{Re(BC^*)} \quad (2.40)$$

On utilise la formule qui donne les facteurs de réflexion en amplitude (ρ) et en intensité (R) à l'interface séparant un milieu incident d'admittance η_0 par un milieu d'admittance η :

$$\rho = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 + \eta} \quad (2.41)$$

$$R = \left(\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 + \eta} \right) \left(\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 + \eta} \right)^* \quad (2.42)$$

La formule du facteur de réflexion d'un empilement s'obtient d'une manière analogue à celle d'une interface en remplaçant la composante tangentielle de l'admittance du milieu η par l'admittance de l'empilement Y ce qui donne :

$$\rho = \frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \quad (2.43)$$

$$R = \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right) \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^* \quad (2.44)$$

Comme d'après l'équation (2.21), l'admittance de l'empilement Y est égale à $\frac{C}{B}$ on obtient en remplaçant dans l'équation (2.44) :

$$R = \frac{(\eta_0 B - C)(\eta_0 B - C)^*}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (2.45)$$

et donc

$$(1 - R) = \frac{2\eta_0(BC^* + B^*C)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (2.46)$$

Puis en remplaçant $1 - R$ dans l'équation (2.40) et comme $(BC^* + B^*C) = 2Re(BC^*)$ on obtient finalement le facteur de transmission en intensité (T) :

$$T = \frac{4\eta_0 Re(\eta_m)}{(\eta_0 B + C)^*(\eta_0 B + C)} \quad (2.47)$$

L'absorption en intensité (A) est finalement obtenue à partir de R et T avec $(BC^* + B^*C) = 2Re(BC^*)$:

$$A = 1 - R - T = \frac{4\eta_0 Re(BC^* - \eta_m)}{(\eta_0 B + C)^*(\eta_0 B + C)} \quad (2.48)$$

Ainsi les facteurs de réflexion et transmission en intensité dépendent des paramètres B et C qui relient les composantes tangentielles : E et H à l'interface $i = 0$ et $i = m$ respectivement d'après l'équation (2.19)

Prise en compte du spectre solaire et influence du substrat

Comme le montre l'équation 2.30, il faut connaître le spectre solaire incident ($Q_{inc}(\lambda)$) pour calculer les propriétés optiques comme l'énergie dissipée dans les couches photoactives. Pour cela nous avons fait une approximation polynomiale du spectre solaire dans le domaine de longueur d'onde correspondant au spectre visible (voir figure 2.6). L'équation polynomiale du spectre solaire $AM_{1.5}$ standardisé à 1000 W.m^{-2} est intégrée dans l'équation 2.30 pour calculer l'énergie dissipée. La figure 2.6 montre le spectre solaire $AM_{1.5}$ standardisé à 1000 W.m^{-2} . L'approximation polynomiale du spectre solaire $AM_{1.5}$ utilisé dans les modélisations est donnée en annexe.

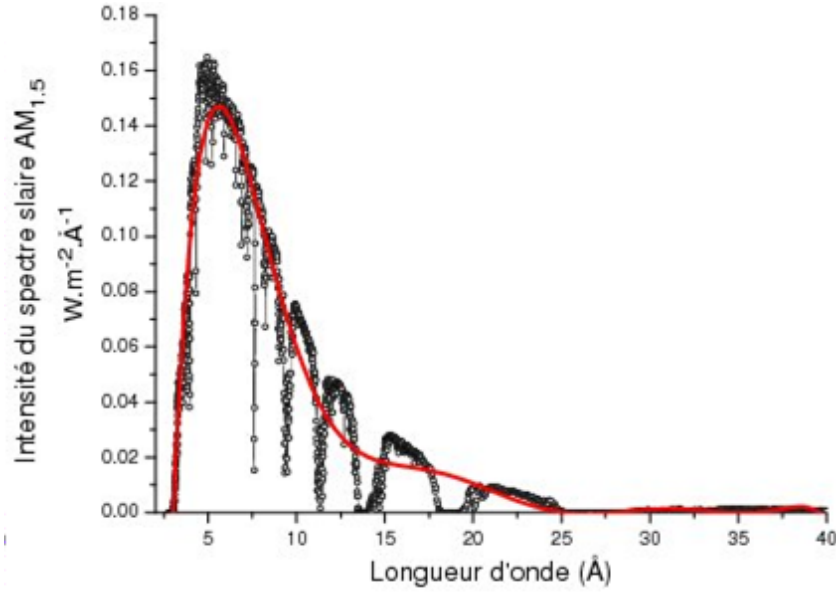


FIGURE 2.6: Spectre solaire $AM_{1.5}$ donné par la Société Américaine de Test et Matériaux d'après la norme ASTM E892-87-1 datant de 1992 (cercle) et l'approximation polynomiale (trait plein) entre 300 et 1000 nm utilisé dans logiciel pour le fit du spectre solaire

Pour calculer l'énergie dissipée dans une cellule photovoltaïque soumise à l'irradiation solaire $AM_{1.5}$, il faut connaître la valeur de l'énergie incidente Q_{inc} à l'interface $i = 0$ (équation (2.30)) qui est supposée égale à l'énergie du spectre solaire incident reçu à la surface terrestre. En réalité le milieu incident n'est pas semi infini car il s'agit d'un substrat constitué d'une lame de verre ou de plastique (PET). En effet dans la cellule photovoltaïque modélisée le milieu incident est le substrat, il faut donc prendre en compte la réflexion à l'interface air/substrat. Pour avoir un ordre de grandeur de l'erreur engendrée, on compare la valeur du champ à l'interface initiale ($i=0$) avec et sans prise en compte de la réflexion air/ substrat.

L'épaisseur du substrat étant plus élevée que la longueur de cohérence de la lumière dans le visible, l'intensité de la lumière peut être additionnée à l'interface substrat/ITO. Comme décrit dans [3], l'intensité du champ à l'interface substrat/cellule $|E_{substrat/cellule}|^2$

2.3 Modélisation et optimisation des cellules bicouches et mélanges interpénétrés (blends)

et l'intensité incidente E_{inc}^2 provenant de l'air sont liés par la relation :

$$|E_{substrat/cellule}|^2 = \frac{E_{inc}^2(1 - R_{air/substrat})e^{-\alpha e_{substrat}}}{1 - R_c R_{air/substrat}e^{(-2\alpha e_{substrat})}} \quad (2.49)$$

où $R_{Air/substrat}$ est le facteur de réflexion en intensité à l'interface air/substrat et $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ est l'absorption du substrat (figure 2.7). R_c est le coefficient de réflexion à l'interface substrat/cellule et $e_{substrat}$ est l'épaisseur du substrat. L'empilement considéré est le suivant : substrat/cellule. Si on considère le substrat comme un parfait diélectrique avec 4 % de réflexion (par exemple pour un substrat en verre $R_{air/verre} = 4\%$) et la réflexion de la cellule égale au maximum à 30 % ($R_c = 30\%$), on évalue alors l'écart entre $|E_{substrat/cellule}|^2$ et $|E_{inc}|^2$ à 3 % au maximum. Cet écart étant relativement faible, la réflexion à l'interface air/ substrat sera négligée dans la suite des calculs.

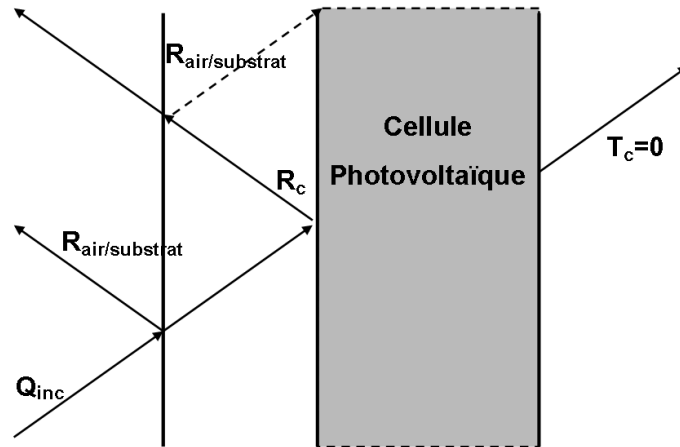


FIGURE 2.7: Schéma de la cellule avec prise en compte de la réflexion air/substrat

2.3 Modélisation et optimisation des cellules bicouches et mélanges interpénétrés (blends)

Comme les étapes critiques de la conversion photovoltaïque ne sont pas les mêmes selon la structure des cellules photovoltaïque, nous allons modéliser deux étapes en particulier :

- l'étape de diffusion des excitons qui sera appliquée uniquement aux cellules bicouches.
- l'étape de transport des charges qui sera appliquée uniquement aux cellules composées d'un mélange interpénétré.

2.3.1 Modélisation de la diffusion des excitons et calcul de la densité de courant de court circuit dans les cellules bicouches

Dans cette partie nous présentons tout d'abord les hypothèses de calcul liées à la modélisation de la diffusion des excitons. Plusieurs études [4, 5, 6] ont montré qu'à l'équilibre, la diffusion des excitons dans les couches des cellules photovoltaïques organiques pouvait être modélisée par une équation de diffusion incluant un terme de perte inversement proportionnel à la durée de vie des excitons (τ) :

$$L_{diff}^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} - \rho + \tau G_{exc}(z) = 0 \quad (2.50)$$

où τ (en seconde) est la durée de vie des excitons, ρ est la densité d'excitons en m^{-3} et $G_{exc}(z)$ est le taux de génération des excitons en $m^{-3}.s^{-1}$. Dans la suite des calculs nous supposons que le taux de conversion des photons en excitons est de 100 % ce qui implique que le taux de génération des excitons est égal au taux d'absorption des photons $G_{exc} = G$. De plus $D = \frac{L_{diff}^2}{\tau}$ sera défini comme le coefficient de diffusion des excitons (D est en $m^2.s^{-1}$). La première étape consiste à ajuster la valeur de L_{diff} dans le modèle théorique de sorte que l'écart entre le photocourant expérimental et théorique soit le plus faible possible.

En supposant que D et τ ne dépendent pas de la variable d'espace z , on peut mettre l'équation (2.50) sous la forme de l'équation (2.51). La mise sous cette forme permet de s'affranchir de la connaissance du temps de vie des excitons pour résoudre l'équation de diffusion (équation (2.51)).

$$\frac{\partial^2 (D \times \rho)}{\partial z^2} + G(z) - \frac{(D \times \rho)}{L_{diff}^2} = 0 \quad (2.51)$$

Premièrement nous supposons que les excitons photogénérés dans la couche du semi-conducteur donneur d'électrons (type p) et aussi dans la couche du semi-conducteur accepteur d'électrons (type n) contribuent à la génération de photocourant. De plus on considèrera que le système ne dépend que d'une seule dimension correspondant à l'axe z dirigé selon la normale à la surface des couches et donc que le système est invariant selon les directions des axes x et y . La structure de la cellule considérée est donnée en figure 2.8.

Pour s'assurer de l'unicité de la solution il faut définir des conditions aux limites puisque le système est d'ordre 2. La première condition limite consiste à supposer que la dissociation des excitons à l'interface donneur/accepteur ($z=i$) est immédiate. Autrement dit que la densité d'excitons est nulle à cette interface. Pour les autres conditions limites, nous supposons qu'aux interfaces électrodes/couche photoactive le taux d'excitons qui se dissocient est très faible par rapport à celui à l'interface donneur/accepteur et donc nous négligerons la dissociation des excitons à l'interface donneur accepteur (voir [5]). Ce qui revient à considérer que le gradient de la densité d'excitons est nul à l'équilibre. Les

2.3 Modélisation et optimisation des cellules bicouches et mélanges interpénétrés (blends)

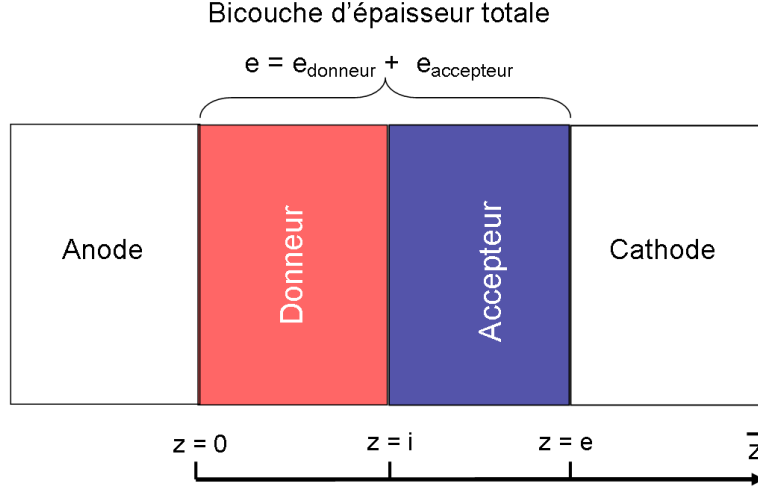


FIGURE 2.8: Schéma de la structure d'une cellule bicouche

conditions aux limites se réduisent donc à :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{(z=0)}}{\partial z} &= 0 \\ \frac{\partial \rho_{(z=e)}}{\partial z} &= 0 \\ \rho_{(z=i)} &= 0 \end{aligned} \quad (2.52)$$

Cependant, comme nous ne pouvons définir de conditions aux limites qu'aux bornes nous résolvons l'équation de diffusion séparément dans le matériau donneur et dans le matériau accepteur en donnant la même condition aux limites à l'interface i . Au final, cela revient à résoudre un système de deux équations d'ordre 2 avec 4 conditions aux limites. Mais comme l'une de ces conditions aux limites est commune aux deux équations seulement 3 conditions aux limites seront nécessaires.

L'équation 2.51 est résolue sous Matlab avec la routine « bvp4c » adaptée à la résolution des systèmes d'équations différentielles [7]. On obtient ainsi le produit de la densité d'excitons par le coefficient de diffusion à l'équilibre ($\rho \times D$ en $m^{-1}.s^{-1}$) (voir figure 2.9). Le produit $\rho \times D$ est calculé pour un domaine de longueurs d'onde de même étendue que celui du taux d'absorption de photons dans la couche photoactive (G).

Comme on considère que seuls les excitons qui atteignent l'interface n/p vont se dissocier le flux d'excitons qui contribuera à la génération de photocourant sera calculé uniquement à l'interface donneur/accepteur (n/p). La densité de courant de charges (J_{cc}) sera donc égale à :

$$J_{cc} = q \left| \frac{\partial (D \times \rho)}{\partial z} \right|_{z=i} \eta_{TC} \eta_{CC} \quad (2.53)$$

Pour ce calcul nous modélisons uniquement la diffusion des excitons et nous supposons

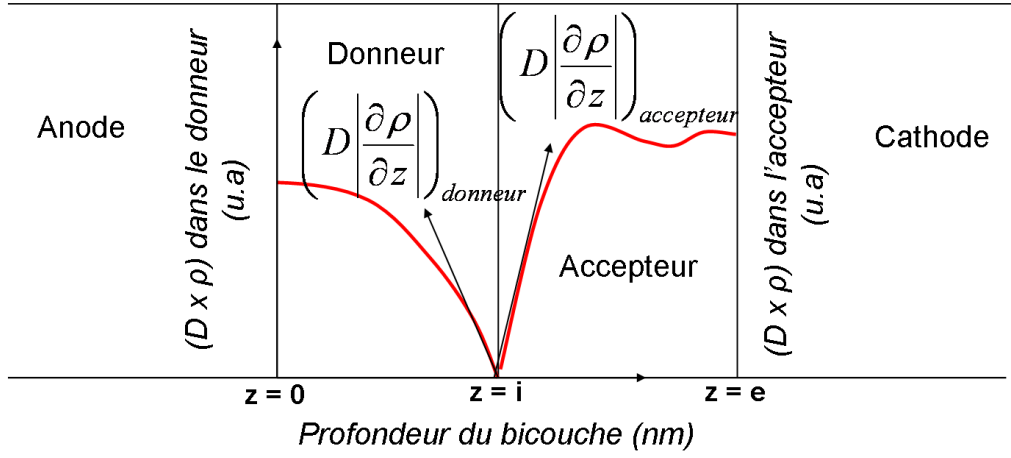


FIGURE 2.9: *Produit du coefficient de diffusion D des excitons par la densité d'exciton (ρ) en fonction de la profondeur du bicouche*

que le rendement des autres étapes comme le transfert de charge η_{TC} et le rendement de collecte de charges η_{CC} sont égaux à 1 (Nous signalons tout de même, qu'en réalité, η_{TC} et η_{cc} sont proches de 1 mais rarement égaux à 1 dans les cellules bicouches). Avec cette hypothèse, la valeur de la densité de courant de court circuit devient :

$$J_{cc} = q \left(\left| \frac{\partial(D \times \rho)}{\partial z} \right| \right)_{z=i} \quad (2.54)$$

De plus, comme les excitons sont photogénérés dans les deux couches formant l'interface donneur/accepteur la densité d'excitons à l'équilibre ne sera pas une fonction monotone à l'interface $z = i$. Il y aura donc deux valeurs de $\frac{\partial \rho}{\partial z}$ dont l'une égale à $\left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{z=i_{accepteur}}$ pour la dérivée à l'interface du côté du matériau accepteur et l'autre égale à $\left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{z=i_{donneur}}$ pour la dérivée à l'interface du côté du matériau donneur. La densité de courant de court circuit (J_{cc}) photogénérée dans le bicouche sera donc finalement égale à la somme de la densité de courant de court circuit photogénérée des deux côtés de l'interface donneur/accepteur soit :

$$J_{cc} = q \times \left(\left| \frac{\partial(D \times \rho)}{\partial z} \right|_{z=i_{donneur}} + \left| \frac{\partial(D \times \rho)}{\partial z} \right|_{z=i_{accepteur}} \right) \quad (2.55)$$

Le calcul de L_{diff} sera réalisé en comparant les valeurs modélisées et expérimentales de J_{cc} . Plus précisément la procédure de calcul consiste à ajuster la longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) dans l'équation (2.51) de façon à obtenir J_{cc} modélisé égal à J_{cc} expérimental.

En pratique les longueurs de diffusion des excitons (L_{diff}) seront déterminées par comparaison des valeurs modélisées et expérimentales du rendement quantique externe (η_{QE}). Le rendement quantique externe est relié à la densité de courant de court circuit

2.3 Modélisation et optimisation des cellules bicouches et mélanges interpénétrés (blends)

par l'équation :

$$\eta_{QE} = \frac{J_{cc}}{q \times G_0} \quad (2.56)$$

avec G_0 égal au taux de photons incidents. G_0 est ici exprimé en $m^{-2}.s^{-1}$.

Dans le cas où les longueurs de diffusion des excitons dans le donneur ($L_{diff}^{donneur}$) et dans l'accepteur ($L_{diff}^{accepteur}$) sont inconnues la comparaison de η_{QE} expérimental et modélisé sera nécessaire pour au moins deux longueurs d'onde différentes.

2.3.2 Modélisation du transport des charges dans les cellules composées de mélanges interpénétrés

Comme la recombinaison des charges est l'étape la plus limitante dans les mélanges interpénétrés, la modélisation du transport de charges sera réalisée dans le cas de cellules composées de mélanges interpénétrés. Dans cette partie le modèle du transport de charges dans les mélanges interpénétrés et le détail du calcul qui mène à la densité de courant sont présentés. On considère que le courant est égal à un terme de conduction et à un terme de diffusion comme décrit dans l'équation (2.57) pour les électrons (J_n) et les trous (J_p) respectivement.

$$\begin{aligned} J_n &= J_{diff} + J_{cond} = \mu_n q E(z) n(z) + q D_n \frac{\partial n(z)}{\partial z} \\ J_p &= J_{diff} + J_{cond} = \mu_p q E(z) p(z) - q D_p \frac{\partial p(z)}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.57)$$

avec $n(z)$ et $p(z)$ les densités volumiques des électrons et des trous en $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ et μ_n et μ_p (en m^{-3}) les mobilités des électrons et des trous. Le coefficient de diffusion des charges électriques D est défini par la relation d'Einstein $D = \frac{\mu K_B T}{q}$ avec K_B la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, $q = -1,610^{-19}C$ la charge des électrons et $q = 1,610^{-19}C$ celle des trous.

La densité de charges à l'équilibre est calculée en résolvant l'équation de continuité des charges électriques qui relie la variation spatiale de la densité de courant de charges $J(z)$ à la différence entre le taux de génération des charges électriques ($G_{charges}(z)$) en $m^{-3}.s^{-1}$ et le taux de recombinaison des charges électriques ($R(z)$ en $m^{-3}.s^{-1}$) par :

$$\frac{1}{q} \frac{\partial J_n(z)}{\partial z} = R(z) - G_{charges}(z) \quad (2.58)$$

$$\frac{1}{q} \frac{\partial J_p(z)}{\partial z} = G_{charges}(z) - R(z) \quad (2.59)$$

Pour simplifier les calculs, le champ électrique est supposé constant et égal à $E = \frac{V_{int}}{e}$ avec e l'épaisseur de la couche photoactive et V_{int} la polarisation interne créée par la différence des travaux de sortie des électrodes (W_m). L'équation de continuité est valable

pour les électrons et les trous et s'applique pour n'importe quel point z de la couche photoactive organique.

La recombinaison des charges électriques dans les matériaux organiques est à l'origine de nombreuses études [8, 9, 10, 11, 12]. Aujourd'hui deux types de mécanismes de recombinaisons ont été identifiés dans les couches organiques :

- la recombinaison entre charges issues du même exciton c'est à dire la recombinaison quasi instantanée des charges géminées dite de type monomoléculaire.
- la recombinaison des charges non géminées qui concerne tous les autres cas.

La recombinaison des charges géminées sera négligée dans la suite des calculs et seule la recombinaison des charges non géminée sera prise en compte. On distinguera deux cas de types de recombinaisons de charges non géminée :

- la recombinaison des charges bimoléculaire à l'interface entre les phases de type n et de type p. Dans ce cas le taux de recombinaison (R) dépendra de la densité d'électrons $n(z)$ et de trous $p(z)$ selon la relation :

$$R(z) = Kn(z)p(z) \quad (2.60)$$

où K est le coefficient de recombinaison bimoléculaire (en $m^3.s^{-1}$).

- la recombinaison par pièges des charges lorsque les charges se recombinent sur des pièges ou défauts structuraux entre charges non géminées. Dans ce cas le taux de recombinaison des électrons (R_n) et des trous (R_p) dépendront du temps de vie des charges électriques (τ) selon la relation :

$$R_n(z) = \frac{n(z)}{\tau_n} \quad R_p(z) = \frac{p(z)}{\tau_p} \quad (2.61)$$

où τ_n et τ_p sont respectivement le temps de vie moyen des électrons et des trous.

Pour ces calculs, nous modélisons uniquement l'étape de transport des charges et nous supposons que l'efficacité de l'étape de dissociation des excitons est de 100 %. Ce qui consiste à considérer que la séparation de phase entre le semi-conducteur donneur (p) et accepteur (n) est à l'échelle des longueurs de diffusion (L_{diff}) des excitons de sorte que la totalité des excitons diffusent et se dissocient sur l'une des nombreuses interfaces entre le semi-conducteur donneur d'électrons (type n) et le semi-conducteur accepteur d'électrons (type p), ce qui implique que le rendement de l'étape de génération des excitons (η_{exc}) et de l'étape de dissociation des excitons par transfert de charge (η_{TC}) sont égaux à 1 (Nous signalons tout de même, qu'en réalité, η_{exc} et η_{TC} sont proches de 1 mais rarement égaux à 1 dans les cellules composées d'un mélange interpénétré). Par conséquent, avec cette hypothèse, on aura le terme de génération des charges électriques $G_{charges}(z)$ égal au taux d'absorption des photons dans la couche photoactive (G) sont supposés égaux à 1. Au final on obtient que dans les mélanges interpénétrés :

$$G_{charges} = G \times \eta_{exc} \times \eta_{TC} = G \quad (2.62)$$

2.3 Modélisation et optimisation des cellules bicouches et mélanges interpénétrés (blends)

De plus, on supposera que la mobilité des charges électriques ne dépend pas du champ électrique selon un processus de type Pool Frenkel [13].

Le calcul de densité de courant de charges (J) consiste à résoudre le système formé par les équations (2.57) et (2.58) et (2.59) en prenant en compte soit la recombinaison bimoléculaire ou par pièges. Ce système d'équations différentielles est un système couplé d'ordre 2 dont les inconnues sont la densité de trous $p(z)$ et la densité d'électrons $n(z)$ et dont les conditions limites sont définies aux interfaces. Pour résoudre ce système nous avons utilisé une sous routine de Matlab qui s'applique aux systèmes d'équations différentielles singuliers dont les conditions limites sont définies aux bornes. Cette routine [14] a été développée par les mathématiciens de la fondation Autrichienne de recherche (FWF).

La première étape pour résoudre ce système consiste à calculer le taux d'absorption de photons ($G(z)$) puis à l'injecter dans l'équation de continuité ((2.58) et (2.59)). Comme les oscillations de $G(z)$ sont faibles, une équation polynomiale d'ordre élevé suffira pour décrire la variation du taux de génération de photons en fonction de la profondeur de l'empilement.

La seconde étape consiste à définir les conditions aux limites pour s'assurer de l'unicité de la solution. Comme on a un système de deux équations d'ordre deux (avec n il faut 4 conditions limites. Ces conditions limites peuvent concerner aussi bien les densités de courant que les densités volumiques de charges électriques. Par exemple les conditions limites peuvent être fixées de telle sorte que le courant de trous soit nul à l'interface cathode/ couche photoactive et le courant d'électrons soit nul à l'interface anode/couche photoactive. Dans ce cas, on aura :

$$\begin{aligned} j_n(z=0) &= 0 \\ j_p(z=e) &= 0 \end{aligned} \tag{2.63}$$

De plus si on considère que le courant est dominé uniquement par le courant de diffusion près des électrodes. Le terme de conduction sera nul et on aura :

$$\begin{aligned} n_{(z=e)} &= 0 \\ p_{(z=0)} &= 0 \end{aligned} \tag{2.64}$$

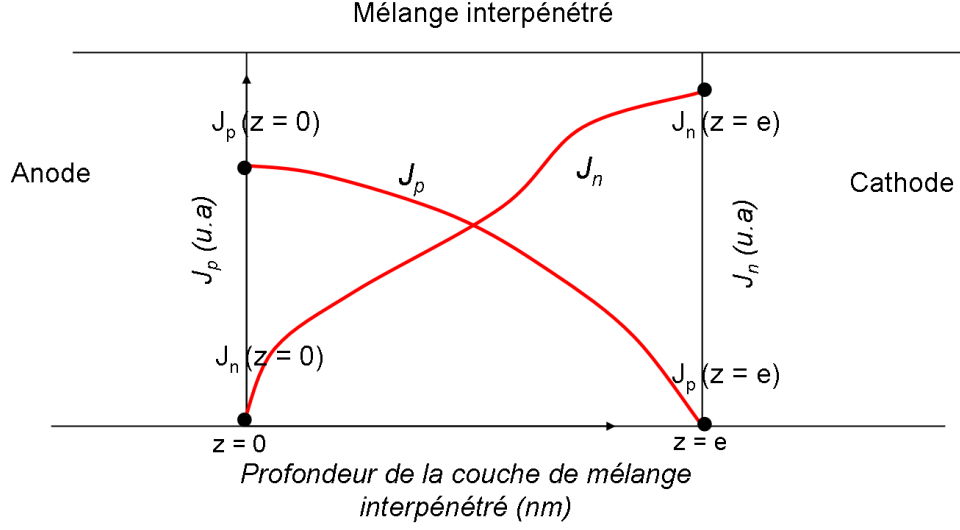


FIGURE 2.10: Densité de courant de court circuit d'électrons ($J(n)$) et de trous ($J(p)$) en fonction de la profondeur du mélange interpénétré

Après résolution du système formé par les équations (2.57) et (2.58) et (2.59) avec les conditions aux limites correspondantes aux équations (2.63) et (2.64), on obtient la densité de charges électriques à l'équilibre en fonction de z (voir figure 2.10). Au final la densité de courant de court-circuit disponible sera calculée à partir de la densité de charges à chaque interface avec les électrodes. En supposant que l'on récupère autant de trous que d'électrons dans le circuit externe, on aura :

$$J_{cc} = \min(J_p(z = 0) , J_n(z = e)) \quad (2.65)$$

2.3.3 Procédure d'optimisation des épaisseurs

Description

Parmi les paramètres qui ont le plus d'influence sur les performances électriques des cellules photovoltaïques organiques, on peut citer la nature des matériaux utilisés, la morphologie des couches et les épaisseurs des couches. Pour optimiser les épaisseurs des couches dans l'empilement de la cellule, il est nécessaire d'ajuster les valeurs de chacune des épaisseurs de façon à maximiser l'énergie dissipée (Q) dans les zones photoactives. Cette procédure automatisée est un moyen rapide d'optimiser les épaisseurs qui permet d'éviter de procéder à de nombreux essais expérimentaux.

La non linéarité de l'algorithme utilisé permet de faire varier les épaisseurs indépendamment les unes des autres et de converger vers une solution en un minimum de temps. Cet algorithme est basé sur un simplex non linéaire qui permet de minimiser une fonction appelée fonction de mérite F_{merite} . Comme nous souhaitons maximiser les grandeurs nous

2.3 Modélisation et optimisation des cellules bicouches et mélanges interpénétrés (blends)

utiliserons la fonction de mérite $F_{merite} : x \mapsto \frac{1}{x}$ avec x qui peut être au choix l'énergie dissipée Q , l'absorption A , ou le champ électrique E .

Notre algorithme d'optimisation utilise la méthode du simplex descendant multidimensionnelle [15]. Cette méthode a été développée par Nelder et Mead [16]. La méthode Simplex non linéaire consiste à trouver le minimum d'une fonction à plusieurs variables en faisant varier géométriquement $m + 1$ points dont l'un des points correspond au vecteur initial \vec{P}_0 (de dimension m égale au nombre de couches et dont les éléments ep_i sont les épaisseurs de chaque couche) et les m autres points sont obtenus par la relation :

$$\vec{P}_i = \vec{P}_0 + \vec{\lambda}_i \vec{e}_i \quad (2.66)$$

Ici i est l'indice du $i^{ème}$ point, les e_i sont les vecteurs unités de dimensions m et $\vec{\lambda}_i$ est un vecteur dont les composantes sont proportionnelles aux dimensions caractéristiques de l'empilement optimisé. Pour chaque itération la figure formée par les $m + 1$ points sera soit dilatée, contractée ou inversée selon l'évolution de la fonction de mérite. Le but de cette transformation géométrique de la figure formée par les m points est de converger le plus rapidement possible vers la solution finale. La particularité de cette méthode est l'absence de calculs de dérivées de fonctions. Les composantes des vecteurs P_i sont variées en respectant la condition : $\vec{B}^{inf} < \vec{P}_i < \vec{B}^{sup}$ où \vec{B}^{inf} et \vec{B}^{sup} sont les vecteurs composés respectivement des bornes inférieures et supérieures de chaque couche.

La procédure d'optimisation s'arrête lorsque la valeur minimale de la fonction de mérite n'évolue plus. Le logiciel affiche alors le vecteur optimal \vec{P}^{opt} qui correspond à la valeur minimale de la fonction de mérite. Dans notre cas la fonction de mérite est $1/Q$, ce qui permet de maximiser Q l'énergie dissipée.

En pratique, il faut entrer dans notre logiciel une structure initiale du dispositif à optimiser qui indique la nature des matériaux, des indices optiques (n et k) en fonction de la longueur d'onde, de la géométrie de l'empilement ainsi que les limites de variation des épaisseurs de chaque couche. De plus, les paramètres numériques d'optimisation comme le nombre d'itérations, le pas d'incrémentations des épaisseurs et le nombre de points de calculs doivent aussi être définis au préalable.

Le temps de calcul varie suivant le nombre d'itérations mais en moyenne le logiciel évalue la configuration optimale en quelques minutes seulement. On obtient ainsi les épaisseurs optimisées, la valeur du champ électrique, la valeur de l'absorption optique (A) ou de l'énergie dissipée (Q) dans chaque couche de l'empilement. Il est cependant nécessaire de procéder à plusieurs essais en modifiant la structure initiale pour vérifier que la fonction de mérite minimisée ne correspond pas à un minimum local. Si cette fonction converge vers la même solution plusieurs fois quelle que soit la configuration de départ alors la solution est acceptable. La précision maximale sur les épaisseurs des couches est de l'ordre de l'angström mais comme cette marge d'erreur est difficilement réalisable expérimentalement, les épaisseurs sont arrondies au nanomètre près.

La souplesse d'utilisation de notre logiciel permet non seulement de maximiser mais

aussi de répartir l'énergie dissipée dans plusieurs zones. Nous verrons par la suite que la possibilité de maximiser et d'équilibrer ce paramètre peut être très utile dans le cas de l'optimisation des épaisseurs de cellules constituées de plusieurs couches photoactives comme les cellules tandems. Dans le chapitre 3 des exemples de calculs d'optimisation des épaisseurs de cellules photovoltaïques constituées de jonctions bicouches donneurs/accepteurs seront présentés.

2.4 Conclusion

Après un rappel du calcul du champ électromagnétique dans les empilements de couches minces, la méthode de calcul des grandeurs caractéristiques des cellules photovoltaïques tel que le taux d'absorption de photons dans la couche photoactive (G) ou l'énergie dissipée (Q) a été présentée.

Puis nous avons décrits deux modèles de calcul de la densité de courant qui prennent en compte la distribution du taux de photons absorbés. L'un de ces deux modèles s'applique au calcul de la diffusion des excitons dans les cellules bicouches et l'autre s'applique au transport de charges dans les cellules composées de mélanges interpénétrés.

Le calcul des propriétés optiques et électriques des cellules photovoltaïques organiques présentés dans le chapitre suivant seront réalisés à partir de ces deux types de modélisation. Nous verrons, entre autre, que la prise en compte de la modulation des champs optiques dans l'empilement des cellules est essentielle pour décrire l'évolution des propriétés électriques des cellules photovoltaïques organiques.

Le principe de la procédure d'optimisation des épaisseurs des couches des cellules a ensuite été donné en fin de chapitre. Des exemples d'optimisation des épaisseurs basés sur ces modèles seront présentés dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] H. A. MacLeod and B. Bob. *Design in Thin Films for Optical Systems*. F.R. Flory (New York), 1995.
- [2] F. Abelès. Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoidales dans les milieux stratifiés. *Ann. Phys. Ser.*, 12:706, 1950.
- [3] H. Hoppe, N. Arnold, N. S. Sariciftci, and D. Meissner. Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 80:105, 2003.
- [4] O. Inganäs L. A. A. Pettersson, L. S. Roman. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 86:487, 1999.
- [5] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.*, 93:3693, 2003.
- [6] S. Yoo, B. Domercq, and B. Kippelen. Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/ c60 heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.*, 85:5427, 2004.
- [7] L.F. Shampine, M.W. Reichelt, and J. Kierzenka. Solving boundary value problems for ordinary differential equations in matlab with bvp4c. *Ann. Phys. Ser.*, 12:706, 1950.
- [8] I. Riedel and V. Dyakonov. Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic devices. *phys. stat. sol.*, 6:1332, 2004.
- [9] J. Nelson, S. A. Choulisa, and J. R. Durrant. Charge recombination in polymeryfullerene photovoltaic devices. *Thin Solid Films*, 451:508, 2004.
- [10] G.A. Pivrikas, G. Juska, A. J. Mozer, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, and R. O. Stubb, H. andsterbacka. Bimolecular recombination coefficient as a sensitive testing parameter for low-mobility solar-cell materials. *Phys. Rev. Lett.*, 94:176806, 2006.
- [11] G. Sliuzys, G. Juska, K. Arlauskas, A. Pivrikas, R. Osterbacka, M. Scharber, A. Mozer, and N.S. Sariciftci. Recombination of photogenerated and injected charge carriers in p-conjugated polymer/fullerene blends. *Thin Solid Films*, 511:224, 2006.
- [12] J. G. Müller, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, M. C. Scharber, Sariciftci N. S., C. J. Brabes, and U. Scherf. Ultrafast dynamics of charge carrier photogeneration

- and geminate recombination in conjugated polymer:fullerene solar cells. *Phys. rev. B, condens. matter mater. phys.*, 72:195208, 2005.
- [13] J. Frenkel. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors. *Phy. Rev.*, 54:647, 1938.
- [14] W. Auzinger, G. Kneisl, O. Koch, and E. Weinmller. A solution routine for singular boundary value problems. <http://www.math.tuwien.ac.at/inst112/repints.htm>, 2002. Institute for Appl. Math. and Numer. Anal., Vienna University of Technology, Austria (2002).
- [15] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and Flannery B.P. *Numerical recipes in Fortran*, page 402. Cambridge University Press, 1992.
- [16] J.A Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7:308, 1965.

Chapitre 3

Principaux résultats issus des modélisations

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons l'ensemble des résultats concernant la modélisation des champs électromagnétiques dans les cellules photovoltaïques organiques.

Les spectres des constantes optiques (n et k) mesurés par ellipsométrie spectroscopique sont exposés dans la première partie de ce chapitre. Ces constantes optiques seront ensuite utilisées pour les modélisations.

La seconde partie est consacrée à l'optimisation des épaisseurs des couches minces dans les cellules. L'objectif de l'optimisation des épaisseurs est de placer le maximum de la distribution du champ électromagnétique au voisinage des zones photoactives. Cette méthode permet d'augmenter l'absorption optique (η_A) dans les zones photoactives. La procédure d'optimisation des épaisseurs de chaque couche, décrite dans le chapitre 2, est appliquée dans le but de maximiser le champ électromagnétique dans une zone délimitée qui correspond à la zone d'absorption utile des photons (ZAU). Des exemples d'optimisation des épaisseurs de cellules constituées de différents couples donneurs/accepteurs sont donnés avec à chaque fois la comparaison des épaisseurs optimales de chaque couche et du gain d'énergie dissipée. De plus nous montrerons que le logiciel permet également de répartir le champ électromagnétique dans plusieurs zones photoactives ce qui permet l'optimisation de cellules photovoltaïques plus complexes comme les cellules constituées de plusieurs jonctions photoactives empilées en série.

Dans la troisième partie de ce chapitre les modèles, optique et électrique, développés dans le chapitre 2 seront appliqués pour le calcul du photocourant dans les cellules photovoltaïques organiques. Les propriétés électriques et optiques modélisées et les résultats expérimentaux sont comparés dans le but de déterminer les paramètres électriques comme les longueurs de diffusion des excitons ou le taux de recombinaison des charges électriques (R). Nous montrerons, entre autres, que la prise en compte d'un modèle optique basé sur la

théorie des couches minces couplé à un modèle électrique permet de prévoir complètement l'évolution du photocourant en fonction de l'épaisseur des couches.

3.2 Constantes optiques

Dans cette partie nous présentons l'ensemble des spectres des constantes optiques (n et k) des matériaux caractérisés. Nous commençons par donner les spectres des constantes optiques des électrodes et des couches interfaciales puis nous décrivons les spectres des constantes optiques des matériaux photoactifs tels que les mélanges interpénétrés et les monocouches de polymère.

Les épaisseurs des couches sont en général d'une centaine de nanomètres. La structure moléculaire, les propriétés et l'état de l'art de l'utilisation de ces matériaux dans les cellules photovoltaïques sont décrits dans le chapitre 1. Les spectres des constantes optiques des matériaux présentés dans ce chapitre ont été exclusivement mesurés par l'intermédiaire de l'entreprise SOPRA [1].

3.2.1 Technique de l'ellipsométrie spectroscopique

Le principe de l'ellipsométrie a été découvert il y a plus d'un siècle et a pris son essor grâce à l'utilisation des micro-ordinateurs et de la commande électronique de moteurs, permettant l'automatisation et l'optimisation des mesures, ainsi que leur exploitation de plus en plus complexe.

L'ellipsométrie tire son nom de la polarisation elliptique acquise par un faisceau lumineux après réflexion sur un échantillon plan. Les équations qui relient n , k et e avec les angles ellipsométriques Δ et Ψ ont été établies par Paul Drude en 1887. Les paramètres de l'ellipse obtenue (rapport des deux axes, inclinaison du grand axe) permettent la caractérisation de l'épaisseur optique (produit de l'épaisseur par l'indice optique complexe) du matériau constitutif de l'échantillon. Les mesures ellipsométriques consistent à mesurer le changement de l'état de polarisation après réflexion sur une surface plane. Deux grandeurs sont modifiées comme l'amplitude de l'onde incidente ainsi que l'angle de polarisation. Plus précisément la technique ellipsométrique consiste à mesurer la différence de phase Δ ainsi que le ratio de l'amplitude Ψ de la composante de $\vec{\mathcal{E}}$ polarisée perpendiculairement au plan d'incidence (s) et parallèle au plan d'incidence (p). En pratique on mesure le rapport des coefficients de réflexion en polarisation TM et TE; ce rapport est un nombre complexe qui permet de déterminer les angles ellipsométriques ψ et Δ .

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi)e^{i\Delta} = \rho \quad (3.1)$$

$$\tan(\psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (3.2)$$

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (3.3)$$

3.2 Constantes optiques

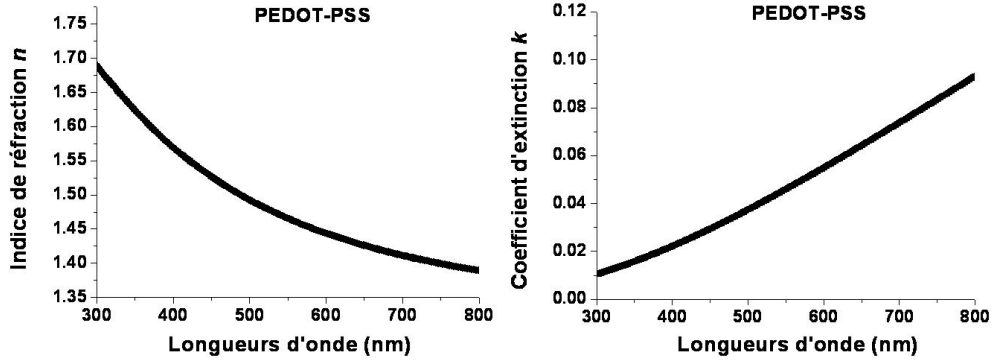


FIGURE 3.1: *Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du PEDOT-PSS issues des mesures ellipsométriques.*

Les indices sont ensuite extraits à partir des angles ellipsométriques ψ et Δ . Pour cela on définit un modèle théorique qui inclut les épaisseurs approximatives, la nature des couches et le spectre d'indices des matériaux pris dans une bibliothèque d'indices. Puis on applique un programme de régression qui adapte le modèle théorique aux données expérimentales. On obtient alors les épaisseurs et les constantes optiques qui donnent la meilleure régression.

3.2.2 Constantes optiques des couches de transport

Les constantes optiques de l'ITO et du PEDOT:PSS sont présentées en figures 3.2 et 3.1. Les indices de réfraction de l'ITO et du PEDOT:PSS se situent respectivement autour de 2 et de 1,55 pour les longueurs d'onde du spectre visible.

Comme le montrent les figures 3.1 et 3.2, les coefficients d'extinction k , du PEDOT:PSS et de l'ITO, ne dépassent pas 0,1 sur l'ensemble du spectre visible. Cependant nous verrons dans la section 3.3.3 que l'absorption totale du PEDOT:PSS et de l'ITO sur le domaine de longueur d'onde correspondant à l'absorption des matériaux photoactifs est non négligeable et atteint 5 à 10 % de l'énergie incidente.

La cathode des cellules est le plus souvent constituée d'aluminium. Les constantes optiques de l'aluminium sont présentées en figure 3.3. On remarque que l'indice de réfraction de l'aluminium est moins élevé que ceux du PEDOT:PSS et de l'ITO alors que le coefficient d'extinction de la couche d'aluminium est toujours supérieur à 2 et atteint plus de 4,5 dans le proche infrarouge.

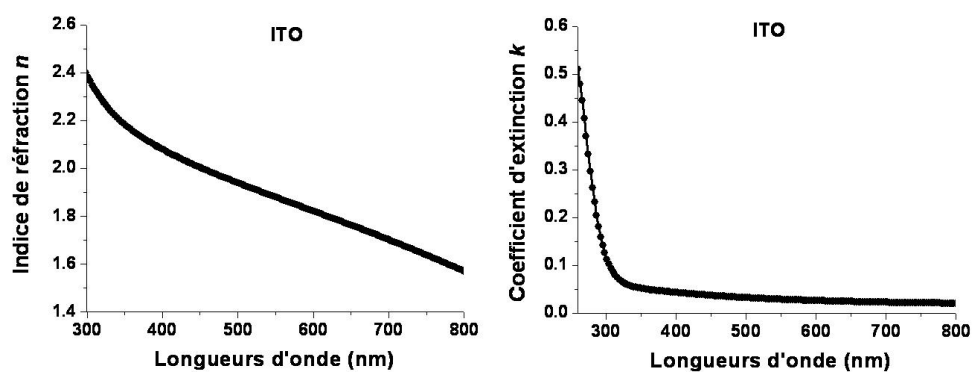


FIGURE 3.2: *Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) de l'ITO issues des mesures ellipsométriques*

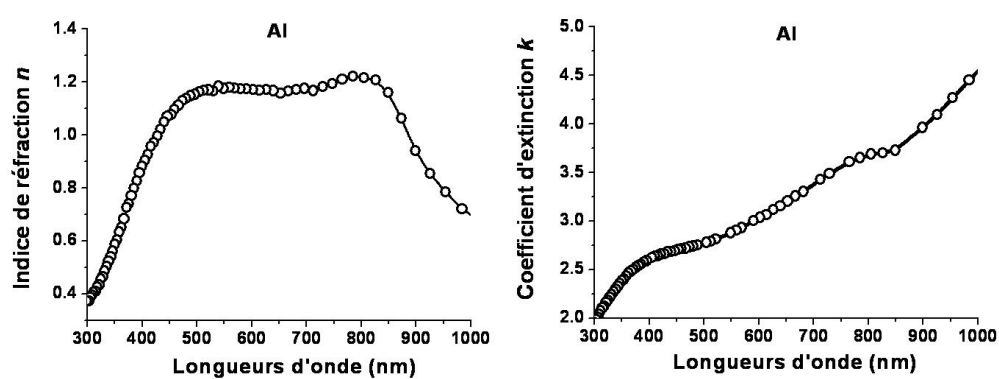


FIGURE 3.3: *Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) de l'aluminium issues des mesures ellipsométriques*

3.2.3 Constantes optiques des couches de donneurs d'électrons (matériaux de type p)

Les figures 3.4 et 3.5 représentent respectivement les constantes optiques de la phtalocyanine de cuivre (CuPc) et du pentacène. Ces deux matériaux possèdent une zone d'absorption comprise entre 500 et 700 nm, le spectre du CuPc a la particularité de posséder une seconde zone d'absorption entre 300 et 400 nm. La longueur d'onde maximale d'absorption dans les phtalocyanines de métal est supérieure à 700 nm. On remarque aussi que l'indice de réfraction du CuPc dépasse 2,2 à 650 nm et à 750 nm.

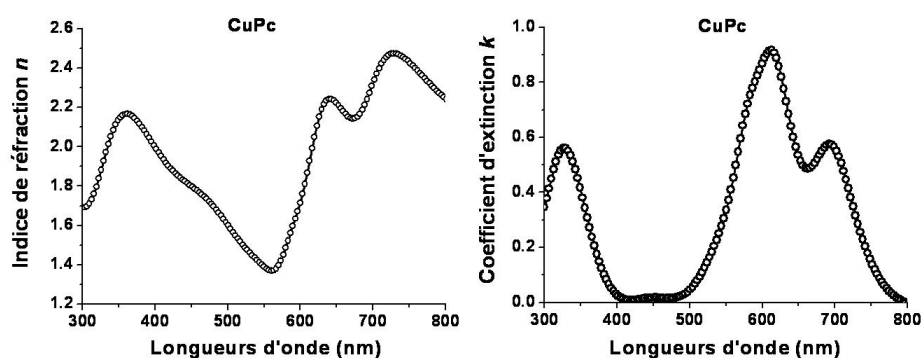


FIGURE 3.4: Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du CuPc issues des mesures ellipsométriques

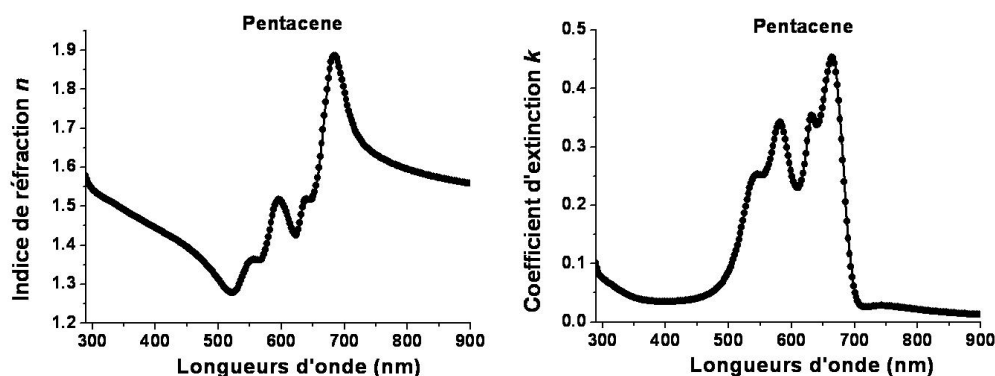


FIGURE 3.5: Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du pentacène issues des mesures ellipsométriques

Les spectres des constantes optiques du MDMO-PPV, du MEH-PPV et du P3HT sont présentés sur les figures 3.6, 3.7 et 3.8. Les polymères conjugués comme le MDMO-PPV, le MEH-PPV sont des dérivés de PPV auquel sont ajoutés une chaîne alkyle pour les rendre solubles dans la plupart des solvants polaires. Les spectres des coefficients d'extinction de

ces matériaux sont similaires car ils possèdent tous un pic d'absorption centré autour de 500 nm. L'indice de réfraction du MDMO-PPV, du P3HT et du MEH-PPV varient entre 1 et 2,5.

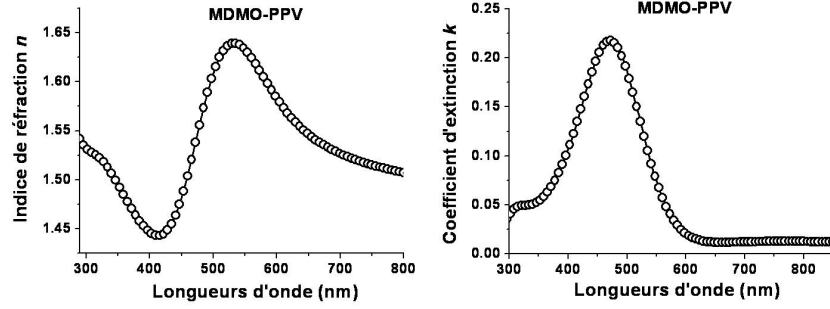


FIGURE 3.6: Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du MDMO-PPV issues des mesures ellipsométriques

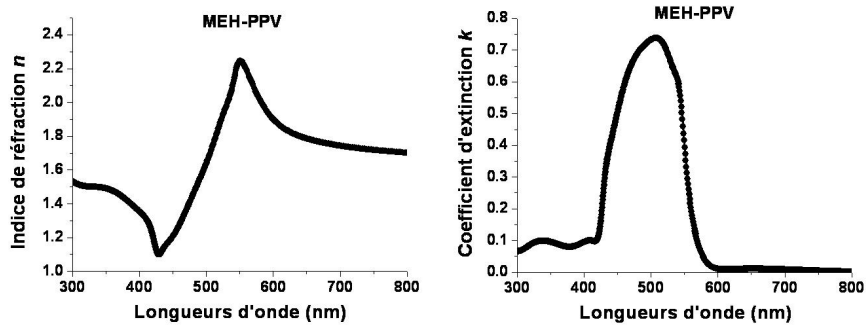


FIGURE 3.7: Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du MEH-PPV issues des mesures ellipsométriques

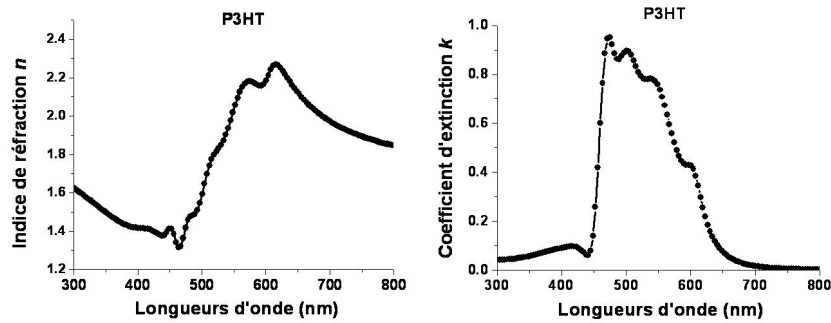


FIGURE 3.8: Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du P3HT issues des mesures ellipsométriques

3.2.4 Constantes optiques des couches d'accepteurs d'électrons (matériaux de type n)

Les matériaux accepteurs d'électrons utilisables dans les cellules photovoltaïques organiques sont peu nombreux. Les plus utilisés sont le C60, son dérivé soluble le PCBM et le pérylène (PTCDI). Les spectres du C60 et du PCBM sont donnés en figure 3.9 et ceux du PTCDI- $C_{13}H_{25}$ en figure 3.10.

Le spectre du coefficient d'extinction du C60 présente deux pics fins caractéristiques à 270 et 350 nm et un troisième pic plus large et plus faible entre 400 et 540 nm. Les spectres de la figure 3.9 montrent que les principales caractéristiques du C60 sont la faible variation de l'indice de réfraction entre 2 et 2,4 et la présence d'un pic d'absorption à 270 nm. Le spectre du coefficient d'extinction du PTCDI présente un pic large qui s'étend de 400 à 600 nm. Son indice de réfraction est un peu moins élevé que celui du C60 mais atteint tout de même 2 à 600 nm.

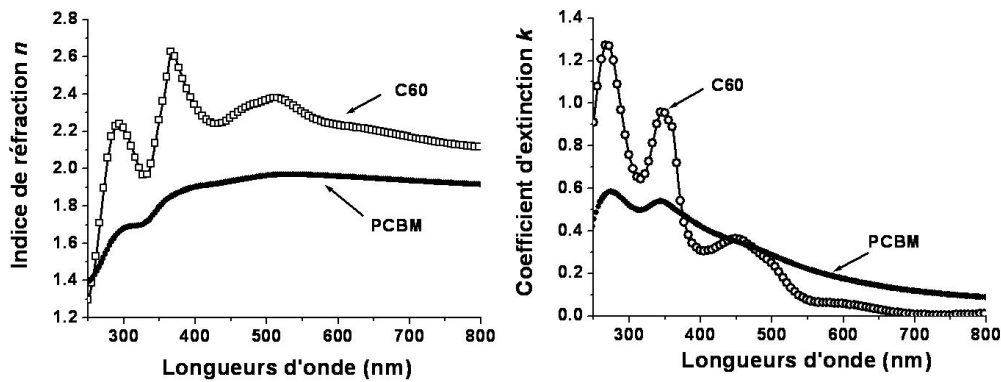


FIGURE 3.9: Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du PCBM (trait plein) et du C60 (cercles) issues des mesures ellipsométriques

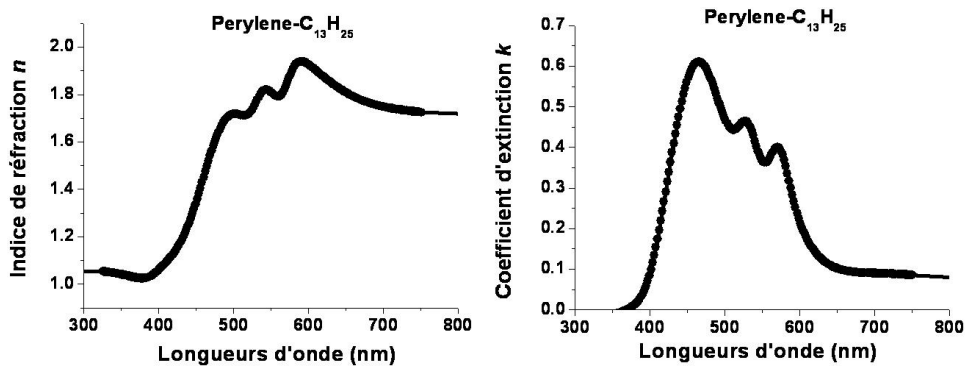


FIGURE 3.10: Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du pérylène- $C_{13}H_{25}$ issues des mesures ellipsométriques

3.2.5 Constantes optiques des mélanges interpénétrés

Les interactions de type moléculaires ou électrostatiques font que la relation entre les constantes optiques du mélange interpénétré et ses constituants n'est pas linéaire [2]. Pour cette raison nous avons caractérisé séparément les monocouches et les mélanges interpénétrés.

Le mélange interpénétré de P3HT:PCBM est le matériau le plus utilisé ces dernières années dans les cellules photovoltaïques organiques et l'optimisation de la morphologie a permis d'atteindre des rendements de conversion de plus de 5 %.

Les constantes optiques du P3HT:PCBM 1:1 sont représentées en figure 3.11 pour les longueurs d'onde comprises entre 300 à 800 nm. La position spectrale des pics du

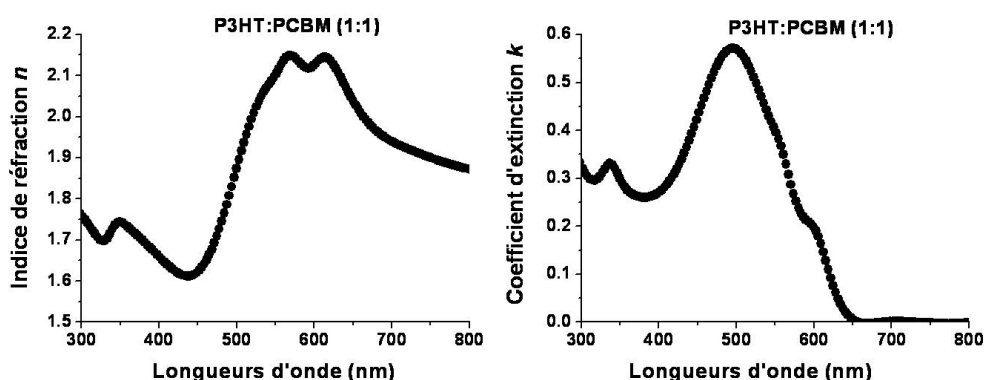


FIGURE 3.11: Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du mélange interpénétré P3HT:PCBM (1:1) issues des mesures ellipsométriques

spectre du coefficient d'extinction est la même que celle des pics du spectre des matériaux constituant le mélange (figures 3.8 et 3.9). Ainsi on retrouve les pics entre 400 et 600 nm correspondant au P3HT et les pics entre 300 et 400 nm correspondant au PCBM. Le coefficient d'extinction du mélange P3HT:PCBM atteint un maximum égal à 0,6 à 500 nm et l'indice de réfraction n est en moyenne égal à 2 avec un pic atteignant 2,15 à 600 nm. Les constantes optiques des mélanges interpénétrés MEH-PPV:PCBM (rapport massique 1:4) et MDMO-PPV:PCBM (rapport massique 1:4) sont données dans les figures 3.12 et 3.13. Comme ces deux matériaux ont une formule chimique très proche, les spectres des constantes optiques sont similaires. On note en particulier la présence de deux pics dans le spectre de l'indice de réfraction de ces deux mélanges, l'un à 350 nm et l'autre à 560 nm. De même on remarque la présence d'un pic large à 500 nm dans le spectre du coefficient d'extinction k .

3.3 Optimisation des épaisseurs

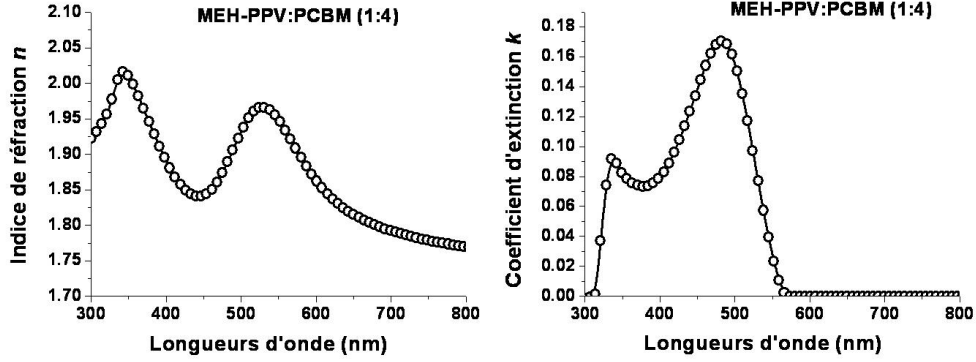


FIGURE 3.12: Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du mélange interpénétré MEH-PPV:PCBM 1:4 issues des mesures ellipsométriques

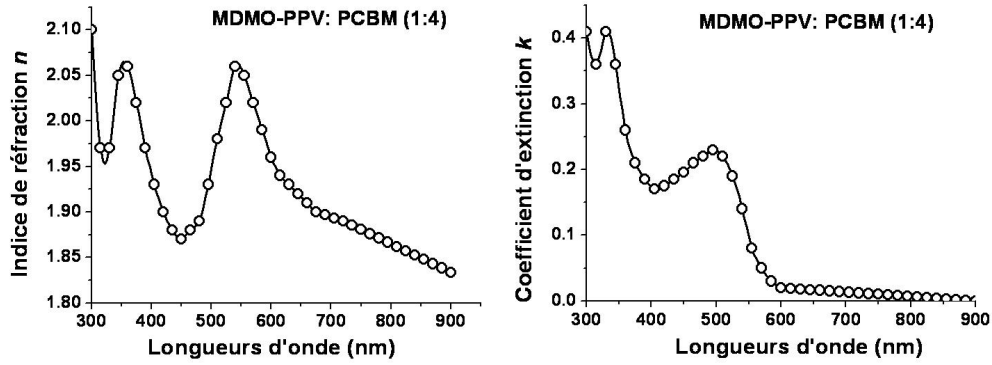


FIGURE 3.13: Constantes optiques (n (gauche) et k (droite)) du mélange interpénétré MDMO-PPV:PCBM 1:4 issues des mesures ellipsométriques

Sauf mention spéciale les constantes optiques des matériaux modélisés dans la suite de ce chapitre proviendront des spectres présentés dans cette partie.

3.3 Optimisation des épaisseurs

3.3.1 Définition de la zone d'absorption utile (ZAU)

Selon la configuration de la cellule photovoltaïque les épaisseurs des couches organiques sont limitées par la longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) ou la longueur de conduction des charges (L_{cc}). Par conséquent il n'est pas nécessaire de maximiser l'énergie incidente dans l'ensemble de la couche organique mais seulement dans la partie active contribuant au photocourant. Cette zone sera nommée la «zone d'absorption utile des photons» (ZAU). L'épaisseur correspondant à la zone d'absorption utile sera notée e_{ZAU} .

Lors de la procédure d'optimisation des épaisseurs, l'énergie dissipée sera maximisée dans la zone d'absorption utile. Comme la largeur de cette zone varie en fonction de la morphologie de la couche active, nous allons définir la zone d'absorption utile dans les bicouches et dans les mélanges interpénétrés.

Configuration de la zone d'absorption utile (ZAU) des bicouches

Comme décrit dans le chapitre précédent les cellules bicouches sont constituées de deux couches de matériaux donneur et accepteur. Le matériau donneur est un semi-conducteur de type p et le matériau accepteur est un semi-conducteur de type n.

Dans la mesure où l'épaisseur des couches organiques est généralement supérieure à la longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) on peut considérer que les excitons photogénérés à une distance de l'interface supérieure à la longueur de diffusion (L_{diff}) ne vont pas se dissocier et seront perdus. Dans les bicouches la zone d'absorption utile des photons sera donc un rectangle de largeur égale à la somme de la longueur de diffusion des excitons dans le matériau accepteur et de la longueur de diffusion des excitons dans le matériau donneur. On aura donc : $e_{ZAU} = L_{diff}^{donneur} + L_{diff}^{accepteur}$. Mais comme L_{diff} est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres dans la plupart des matériaux photovoltaïques organiques, la largeur de la zone d'absorption utile dans les bicouches est bien inférieure à l'épaisseur initiale de la couche.

Notre procédure automatique d'optimisation va permettre de déterminer l'épaisseur optimale des couches interfaciales mais aussi des couches photoactives de façon à maximiser Q uniquement dans la zone d'absorption utile. Le schéma de la figure 3.14 représente la zone d'absorption utile (ZAU) d'une jonction bicouche donneur/accepteur.

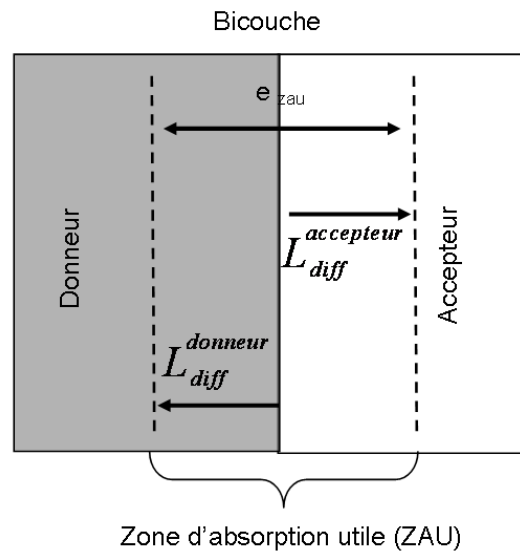


FIGURE 3.14: Schéma de la zone d'absorption utile (ZAU) dans un bicouche donneur/accepteur

3.3 Optimisation des épaisseurs

Dans le chapitre suivant nous verrons que la procédure d'optimisation permet non seulement d'optimiser des épaisseurs mais aussi de supprimer le surplus de matière qui n'a pas d'effet bénéfique sur le confinement du champ électromagnétique dans la zone d'absorption utile.

Configuration de la zone d'absorption utile d'une cellule composée d'une couche de mélange interpénétré (blend)

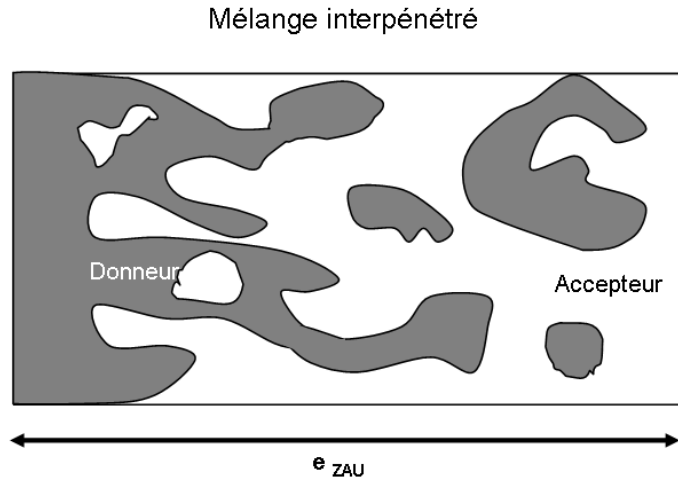


FIGURE 3.15: Schéma de la zone d'absorption utile (ZAU) dans une couche de mélange interpénétré donneur:accepteur dans le cas où $e_{blend} < L_{cc}$

Dans le cas des mélanges interpénétrés, on considérera que la séparation de phase entre le semi-conducteur donneur (p) et accepteur (n) est à l'échelle des longueurs de diffusion (L_{diff}) des excitons soit une dizaine de nanomètres ce qui implique que $\eta_{TC} = 1$.

Dans les mélanges interpénétrés les zones de dissociation des excitons seront localisées dans la totalité du volume et donc la zone d'absorption utile (ZAU) occupera l'ensemble de la couche organique. Par conséquent si l'épaisseur de la couche de mélange interpénétré (e_{blend}) est inférieure à la longueur de collecte des charges (L_{cc}), on considérera que la majorité des photons absorbés seront convertis en charges électriques et récupérés aux électrodes et donc on aura :

$$e_{ZAU} = e_{blend} \quad (3.4)$$

3.3.2 Cellules bicouches

Cellule Dio-PFDTBT/C60

Dans cette première étude nous nous intéressons à des cellules bi-couches constituées de Dio-PFDTBT (matériau donneur) et de C60 (matériau accepteur). Le DiO-PFDTBT

(poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8-benzothiadiazole)]) est un copolymère de polyfluorène. Ce premier exemple d'optimisation d'une cellule bicouche Dio-PFDTBT / C60 a été choisi afin de comparer les épaisseurs optimisées par notre logiciel à celles données lors d'une précédente étude réalisée par le groupe de Inganäs et al.[2]. Ce matériau présente un large spectre d'absorption, avec deux pics du spectre du coefficient d'extinction d'une centaine de nanomètres de largeur et centrés à 385 et 550 nm. Les constantes optiques de ce matériau sont issues de la littérature [2] et sont présentées en figure 3.16.

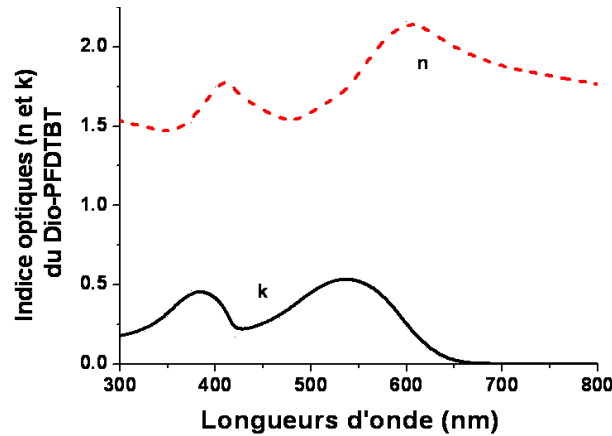


FIGURE 3.16: Constantes optiques : n et k du PFDTBT d'après [2]

Le schéma de l'empilement de la cellule Dio-PFDTBT / C60 modélisée est donné en figure 3.17.

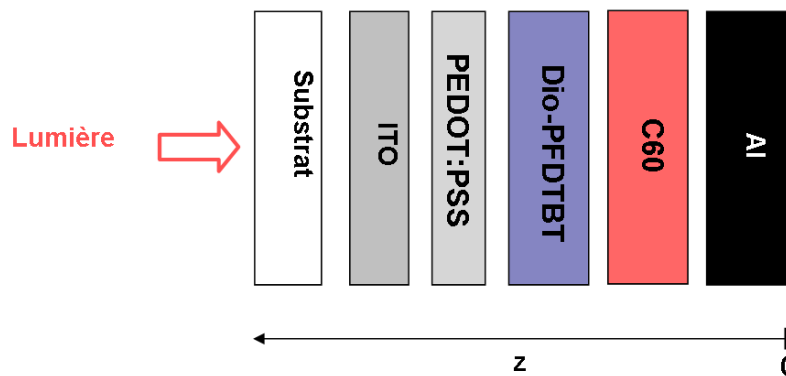


FIGURE 3.17: Schéma d'une cellule Dio-PFDTBT/C60

On choisit de faire varier l'épaisseur de la couche d'ITO entre 60 et 200 nm et celle de PEDOT-PSS entre 50 et 200 nm. On considère qu'une couche d'ITO d'épaisseur minimale de 60 nm et une couche de PEDOT:PSS d'épaisseur minimale de 50 nm sont nécessaires

3.3 Optimisation des épaisseurs

pour conserver les propriétés électriques. Les épaisseurs maximales du PEDOT-PSS et de l'ITO sont fixées à 200 nm pour limiter leur absorption résiduelle qui augmente avec leur épaisseur. Les épaisseurs des couches de PFDTBT et de C60 varient entre 10 et 100 nm. Les épaisseurs minimales des couches de PFDTBT et de C60 sont fixées à 10 nm pour s'assurer de l'homogénéité de la couche. Les épaisseurs maximales de ces couches sont fixées à 100 nm pour ne pas dépasser la longueur de conduction des charges (L_{cc}). L'épaisseur d'aluminium est laissée fixe à 100 nm. Cette épaisseur a peu d'influence sur l'énergie dissipée dans les couches photoactives, la seule précaution à prendre est d'avoir une couche homogène d'aluminium assez épaisse pour que la transmission soit nulle.

L'énergie dissipée est uniquement maximisée dans la zone d'absorption utile (ZAU) dont la largeur est égale à la longueur de diffusion des excitons dans le donneur plus celle dans l'accepteur. On choisit les mêmes longueurs de diffusion des excitons (L_{diff}) dans le PFDTBT et dans le C60 que dans [2] soit 10 nm de chaque côté de l'interface du bicouche. On veillera à bien faire la distinction entre les épaisseurs des couches photoactives dans lesquelles l'énergie dissipée est maximisée lors de la procédure d'optimisation (e_{ZAU}) et l'épaisseur optimisée d'une couche (e_{opt}). Ces deux épaisseurs sont différentes dans le cas où le surplus de couche photoactive qui ne contribue pas à la génération de photocourant est nécessaire au confinement du champ électromagnétique dans la ZAU.

La structure de départ de la cellule non optimisée est la suivante : ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (50 nm) / Dio-PFDTBT (10 nm) / C60 (10 nm) / Al (100 nm). Les épaisseurs des couches de PEDOT, d'ITO et d'aluminium de la cellule de départ non optimisée correspondent aux épaisseurs utilisées expérimentalement dans [2] soit 50 nm pour la couche de PEDOT:PSS et 180 nm pour la couche d'ITO alors que celles des couches de PFDTBT et de C60 sont égales à la longueur de diffusion des excitons dans le donneur et l'accepteur soit 10 nm de chaque côté de l'interface du bicouche.

Après 15 minutes de temps de calcul d'optimisation nous obtenons la structure optimisée : ITO (96 nm) / PEDOT:PSS (50 nm) / PFDTBT (10 nm) / C60 (28 nm) / Al (100 nm). Le tableau 3.1 permet de comparer l'empilement de la cellule bicouche optimisée avec une cellule non optimisée. On constate que l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS et de la couche de PFDTBT sont égales à leur minimum de variation soit respectivement 50 nm et 10 nm. Par contre l'épaisseur de la couche d'ITO est fixée à 96 nm et celle du C60 à 28 nm. On remarque que les épaisseurs optimales d'ITO et de C60 ne peuvent pas être déterminées a priori. Le gain d'énergie dans la ZAU (Q_{ZAU}) s'élève ici à 38 % ($88 W.m^{-2}$ dans la cellule optimisée contre $55 W.m^{-2}$ dans la cellule non optimisée).

La structure de la cellule optimisée avec le logiciel développé par l'équipe d'Inganäs et al. est : Verre / ITO (90 nm) / PEDOT:PSS (80 nm) / PFDTBT (10 nm) / C60 (30 nm) / Al(non donnée) [2]. Les épaisseurs optimisées de la cellule PFDTBT/C60 obtenues avec notre logiciel sont proches de celles obtenues avec le logiciel de l'équipe d'Inganäs. Cependant on signalera que la procédure d'optimisation d'Inganäs est plus longue puisque les épaisseurs optimales sont comparées graphiquement deux par deux.

Matériaux	Bornes de variations (nm)	Cellule Non Optimisée		Cellule Optimisée	
		Épaisseurs	Q_{ZAU} ($W.m^{-2}$)	Épaisseurs	Q_{ZAU} ($W.m^{-2}$)
ITO	$60 < d < 200$	180		96	
PEDOT:PSS	$50 < d < 200$	50		50	
PFDTBT	$10 < d < 100$	10	55	10	88
C60	$10 < d < 100$	10		28	
Al	fixe	100		100	

TABLE 3.1: Résultats d'optimisation des épaisseurs de couches d'une cellule bicouche PFDTBT/C60

Notre logiciel nous permet également de visualiser l'influence individuelle de chaque couche. Ainsi sur la figure 3.18, nous représentons la variation de l'énergie dissipée Q en fonction de l'épaisseur de la couche d'ITO, de la couche de PEDOT:PSS et de la couche de C60. Les épaisseurs des autres couches, qui ne varient pas, sont les mêmes que celles de la cellule optimisée.

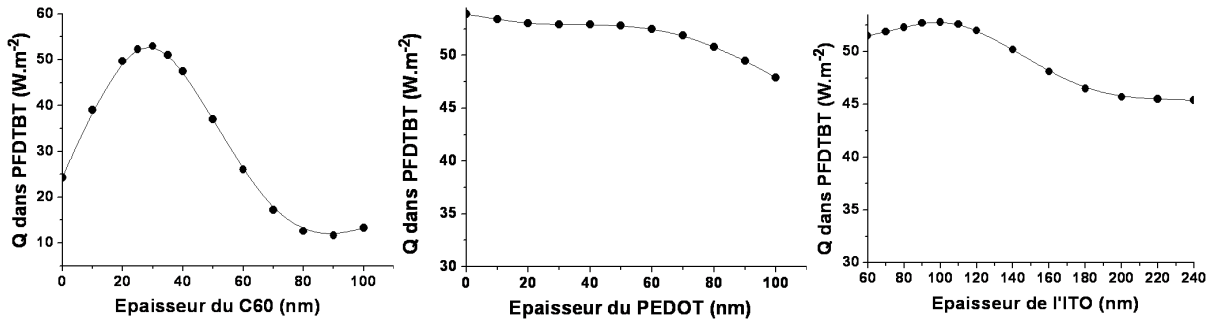


FIGURE 3.18: Variation de l'énergie dissipée dans la couche de PFDTBT en fonction de l'épaisseur de C60, de PEDOT:PSS et d'ITO (de gauche à droite)

Pour simplifier les calculs, l'énergie dissipée (Q) n'est pas calculée dans la zone d'absorption utile (ZAU) mais uniquement dans la couche de PFDTBT. On constate que la sensibilité de la variation de l'énergie dissipée dans la couche de PFDTBT en fonction de l'épaisseur de la couche de C60 est nettement plus élevée que pour la couche de PEDOT:PSS ou d'ITO. L'épaisseur de la couche de C60 influe beaucoup sur la position du maximum de la distribution du champ électromagnétique. L'épaisseur optimale de la couche de C60 se situe autour de 30 nm ce qui correspond à l'épaisseur optimisée avec notre logiciel d'optimisation multicouches (28 nm).

Par contre la valeur de l'énergie dissipée dans la couche de PFDTBT est peu sensible à la variation d'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS et d'ITO. On note cependant que

3.3 Optimisation des épaisseurs

l'absorption dans la couche de PFDTBT varie non linéairement avec l'épaisseur de la couche d'ITO avec le passage par un maximum égal à $52,8 \text{ W.m}^{-2}$ pour une épaisseur de 100 nm. Ce qui donne un gain de 16,2 % ($52,8 \text{ W.m}^{-2}$ pour 100 nm d'ITO contre $43,8 \text{ W.m}^{-2}$ pour 180 nm d'ITO). Des gains de l'ordre de la dizaine de % peuvent donc être obtenus avec des épaisseurs d'ITO voisines de 100 nm ce qui ne correspond pas au standard utilisé par la plupart des fabricants de cellules photovoltaïques organiques qui utilisent des couches d'ITO commerciales voisines de 180 nm.

On remarque aussi que plus l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS est faible plus l'absorption dans la couche de PFDTBT est importante en raison de l'absorption non négligeable de la couche de PEDOT:PSS .

La répartition spectrale de l'énergie dissipée (Q) en fonction de la profondeur de la cellule et de la longueur d'onde dans la cellule optimisée et non optimisée est représentée en figure 3.19. Cette figure est une vue de dessus de la figure 2.5 du chapitre 2. Dans cette figure l'origine de l'axe z se situe au niveau de la base de la couche d'aluminium. On observe clairement le confinement de l'énergie solaire dans la couche de PFDTBT de la cellule optimisée.

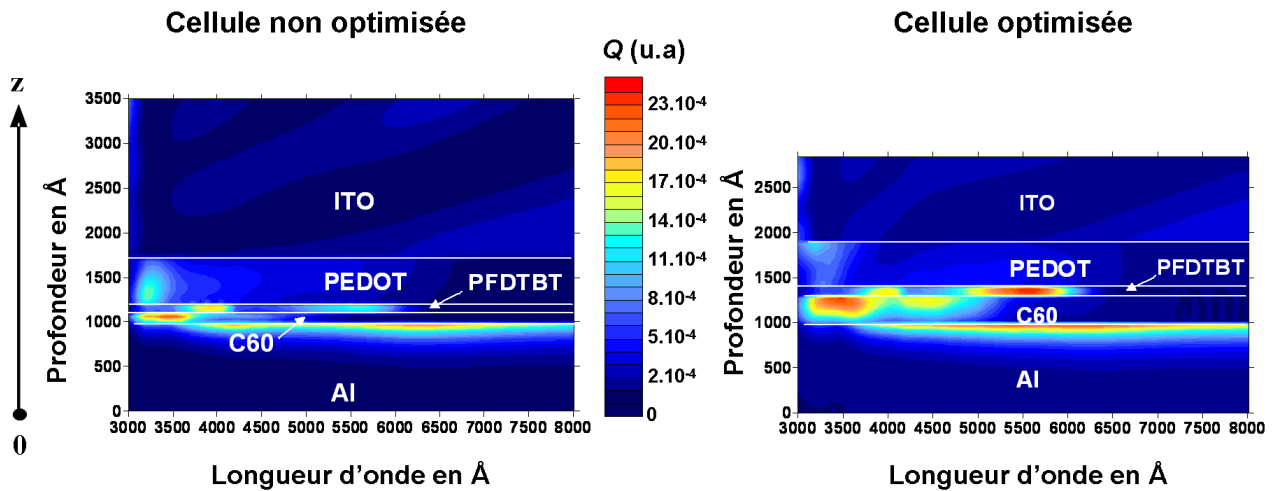


FIGURE 3.19: Comparaison de la distribution spatiale de l'énergie absorbée Q dans la cellule non optimisée et dans la cellule optimisée

On déduit donc que :

- La couche la plus influente est la couche de C60.
- L'énergie dissipée dans la ZAU est maximale quand l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS est minimale.
- La variation de l'énergie dissipée (Q) en fonction de l'épaisseur de la couche d'ITO n'est pas très prononcée (45 à 55 W.m^{-2}) mais passe par un maximum pour une épaisseur de 100 nm d'ITO.

Cellule bicouche pentacène/PTCDI

Dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire POMA de l'université d'Angers, nous avons étudié des cellules bicouches pentacène/PTCDI. A. Panday et J.M. Nunzi nous ont fourni les couches de pentacène et de PTCDI pour la mesure des constantes optiques par ellipsométrie spectroscopique (figure 3.5 et figure 3.10). Les couches sont déposées par évaporation thermique.

Le pentacène (P5) et le perylène (PTCDI) sont deux matériaux utilisés dans les bicouches ou plus rarement dans les mélanges interpénétrés. Ils ont été utilisés initialement dans les transistors pour tirer profit de la mobilité élevée des charges électriques dans ces deux matériaux. La longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) dans le pentacène est nettement plus élevée que dans les polymères de la famille des PPV. Le schéma de l'empilement de la cellule bicouche pentacène (P5) / PTCDI modélisée est donné en figure 3.20.

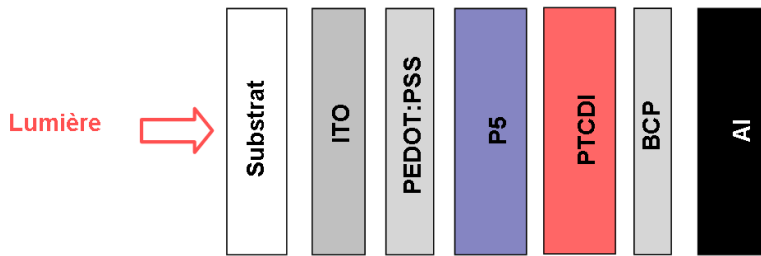


FIGURE 3.20: Schéma d'une cellule bicouche P5/PTCDI

Comme précédemment, on choisit de maximiser l'énergie uniquement dans la zone d'absorption utile (ZAU) dont la largeur est égale à la longueur de diffusion des excitons dans le donneur plus celle de l'accepteur. La longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) est la moyenne des mesures expérimentales publiées dans [3, 4, 5] soit 50 nm dans le pentacène et 10 nm dans le PTCDI. Les épaisseurs d'ITO et d'aluminium sont fixes durant la procédure d'optimisation, de même pour l'épaisseur de la couche de BCP. Les épaisseurs de pentacène (P5) et perylène (PTCDI) varient entre 20 et 100 nm, la borne minimale est fixée à 20 nm pour avoir une couche homogène et la borne supérieure est fixée à 100 nm pour ne pas dépasser la longueur de conduction des charges électriques (L_{cc}). L'empilement de la cellule à optimiser est donc le suivant : ITO (100 nm) / PEDOT:PSS / P5 / PTCDI / BCP(10 nm) / Al (70 nm). La couche de BCP est destinée à réduire la dissociation des excitons à l'interface avec l'aluminium.

Après optimisation, la structure de la cellule est finalement : ITO (100 nm) / PEDOT:PSS (52 nm) / P5 (50 nm) / PTCDI (41nm) / BCP(10 nm) / Al (70 nm). Les épaisseurs optimisées sont présentées dans le tableau 3.2. L'énergie dissipée dans la zone d'absorption utile Q_{ZAU} de la cellule optimisée est de 243 W.m^{-2} ce qui est une valeur élevée pour un bicouche. L'optimisation de ce bicouche P5/PTCDI montre ici aussi une fois de plus que

3.3 Optimisation des épaisseurs

la répartition du champ électromagnétique au voisinage de la jonction est très sensible à la variation de l'épaisseur de la couche située entre le donneur et la cathode métallique. L'épaisseur optimisée de la couche de PTCDI est égale à 41 nm ce qui est supérieur à l'épaisseur de la zone d'absorption utile (e_{ZAU}) dans le matériau accepteur (10 nm), ce qui veut dire que la partie supplémentaire est bénéfique au confinement de la lumière dans la zone photoactive malgré son absorption parasite.

Matériaux	Bornes de variations (nm)	Cellule Optimisée	
		Épaisseurs	Q_{ZAU} ($W.m^{-2}$)
ITO	fixe	100	
PEDOT:PSS	$45 < d < 200$	52	
P5	$20 < d < 100$	50	243
PTCDI	$20 < d < 100$	41	
BCP	fixe	10	
Al	fixe	70	

TABLE 3.2: Résultats d'optimisation des épaisseurs de couches d'une cellule bicouche P5/PTCDI avec l'épaisseur de la ZAU (e_{ZAU}) égale à $50 + 10 = 60$ nm

Au final on obtient le même type de résultats que pour le bicouche PFDTBT/C60, à savoir que l'épaisseur de la couche de polymère donneur (le pentacène) se limite à l'épaisseur correspondant à la longueur de diffusion des excitons dans le matériau donneur et que l'épaisseur de la couche d'accepteur est plus élevée que l'épaisseur de la longueur de diffusion des excitons dans le matériau accepteur. Cette épaisseur correspond au placement du maximum de la distribution du champ électromagnétique à l'interface donneur/accepteur.

En résumé, nous avons montré que l'optimisation des cellules de type bicouches nécessite un ajustement de l'épaisseur de la couche de l'accepteur et de la couche d'ITO pour obtenir le maximum d'absorption dans la ZAU. A ce stade il faut souligner l'importance de l'hypothèse de la longueur de diffusion des excitons sur le calcul des épaisseurs optimisées car ces longueurs de diffusion définissent la largeur de la zone d'absorption utile qui correspond à la largeur où le champ électromagnétique est maximisé.

3.3.3 Cellules photovoltaïques constituées d'un mélange interpénétré

Depuis 2005, les meilleurs rendements de conversion externes (η_{QE}) ont été obtenus avec des cellules composées d'une mélange interpénétré de P3HT:PCBM de ratio massique 1:1. De plus, la séparation de phase dans la couche de P3HT:PCBM est nettement

améliorée suite à une étape de recuit thermique. L'étude des propriétés optiques des cellules photovoltaïques composées de P3HT:PCBM a été réalisée en collaboration avec les chercheurs du CEA INES qui nous ont fourni des couches de P3HT:PCBM et ont réalisé les cellules photovoltaïques. Dans un premier temps, nous allons présenter les résultats d'optimisation de l'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM d'une cellule Verre / ITO (180 nm) / PEDOT:PSS ($45 < x < 200$ nm) / P3HT:PCBM 1:1 ($20 < e < 120$ nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm).

L'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM varie entre 20 et 120 nm. Une fois encore la borne minimale est fixée à 20 nm pour s'assurer de l'homogénéité de la couche et la borne maximale est fixée à 120 nm pour avoir une épaisseur de couche inférieure à la longueur de conduction des charges (L_{cc}). La longueur de conduction des charges est considérée comme l'épaisseur à partir de laquelle le photocourant est inférieur au photocourant théorique calculé sans pertes (voir section 3.4.1 figure 3.34). Les épaisseurs de la cellule P3HT:PCBM optimisée sont présentées dans le tableau 3.3. Dans le cas des mélanges interpénétrés, nous rappelons que l'on considère que e_{ZAU} correspond à l'épaisseur de la couche.

Matériaux	Bornes de variations (nm)	Cellule Optimisée	
		Épaisseurs	Q_{ZAU} ($W.m^{-2}$)
ITO	fixe	180	
PEDOT:PSS	$45 < d < 200$	45	
P3HT:PCBM	$20 < d < 120$	76	212
LiF	fixe	1	
Al	fixe	100	

TABLE 3.3: Résultats d'optimisation des épaisseurs de la cellule P3HT:PCBM avec la valeur de l'énergie dissipée dans la couche de P3HT:PCBM

Après optimisation, l'épaisseur optimale du mélange interpénétré est 76 nm ce qui correspond à l'épaisseur standard utilisée par la plupart des équipes travaillant sur les cellules P3HT:PCBM ($\approx 80nm$). L'énergie dissipée dans la ZAU correspondant à cette épaisseur est de $212 W.m^{-2}$. Nous signalons que cette valeur est élevée mais moins que la valeur théorique égale à $287 W.m^{-2}$ pour une épaisseur de couche de P3HT:PCBM égale à 300 nm (épaisseur non prise en compte dans nos calculs d'optimisation car elle est supérieure à la longueur de conduction des charges). A titre de comparaison l'énergie dissipée dans la ZAU de la cellule bicouche pentacène/pérylène de la partie 3.3.2 est de $243 W.m^{-2}$ mais le rendement de conversion externe expérimental n'est que de 1,5 % [6], ce qui montre la différence entre le "potentiel" optique des cellules et le rendement de conversion externe.

3.3 Optimisation des épaisseurs

L'évolution des propriétés optiques et électriques de la cellule en fonction de l'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM sera présentée dans la section 3.4.1. Expérimentalement la cellule Verre / ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (45 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (76 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm) donne un rendement de conversion photovoltaïque de 3,2 % [7].

La figure 3.21 représente la répartition spectrale de l'énergie dissipée dans les différentes couches ainsi que les pertes par réflexion de la cellule optimisée : Verre / ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (45 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (76 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm). On observe qu'en moyenne, pour une longueur d'onde comprise entre 450 et 600 nm, plus de 55% de l'énergie incidente est absorbée dans la couche de mélange interpénétré et que les pertes par réflexion sont en moyenne de 10 % entre 450 et 600 nm et beaucoup plus élevées au delà de 600 nm. De plus, l'absorption de l'ITO est en moyenne de 15% entre 300 et 800 nm ce qui est non négligeable. En effet, même si la valeur du coefficient d'extinction de l'ITO ($k < 0,1$ entre 350 et 800 nm) est faible par rapport à celle du mélange P3HT:PCBM ($k > 0,3$ entre 350 et 550 nm) l'énergie dissipée qui dépend de l'intégrale du champ électromagnétique est élevée en raison de l'épaisseur élevée de l'ITO. Le PEDOT:PSS a essentiellement une absorption élevée dans l'UV. Ceci met en évidence un gain potentiel de rendement de conversion dans le cas du remplacement de l'ITO.

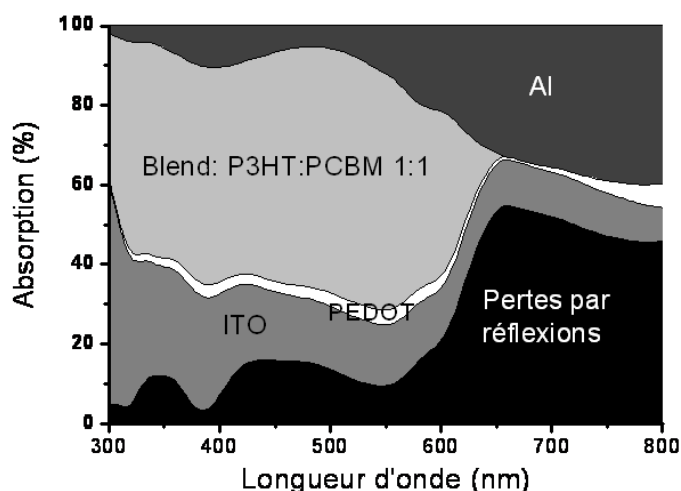


FIGURE 3.21: Répartition spectrale de l'absorption dans les couches de la cellule : Verre / ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (45 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (76 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

L'optimisation des épaisseurs de cellules photovoltaïques composées de mélange interpénétré MDMO-PPV:PCBM ou MEH-PPV:PCBM a aussi été réalisée. L'énergie dissipée dans la ZAU des cellules PPV:PCBM en fonction de l'épaisseur de la couche de mélange interpénétré passe par un léger palier entre 70 et 90 nm mais sans diminution contrairement aux cellules composées de P3HT:PCBM. Au final l'épaisseur optimisée de la couche de MDMO-PPV:PCBM ou de MEH-PPV:PCBM est à chaque fois égale au maximum de

variation de l'épaisseur de la couche organique.

En conclusion, l'optimisation des couches des cellules organiques composées d'un mélange interpénétré est moins efficace que les optimisations des bicouches puisque la zone d'absorption utile (ZAU) occupe la totalité de la couche de mélange interpénétré. Pour cette raison, les épaisseurs optimisées des cellules composées de mélanges interpénétrés sont en général égales aux bornes maximales de variation des couches photoactives.

3.3.4 Cellules multijonctions

Dans cette partie, la procédure d'optimisation des cellules multijonctions est décrite et illustrée par des exemples d'optimisation de cellules multijonctions composées du même mélange interpénétré P3HT:PCBM. Les cellules multijonctions optimisées et les cellules simples optimisées sont comparées selon la valeur de leur produit: $\min(Q_i) \times V_{co}$ avec V_{co} qui dépend du nombre de jonctions. L'unité de $\min(Q_i) \times V_{co}$ est le $W.V.m^{-2}$. L'objectif de cette partie est de déterminer le potentiel d'une cellule photovoltaïque organique à n jonctions par rapport à la même cellule avec une seule jonction.

Pour bien faire la différence avec les cellules simples composées d'une seule jonction (cellule bicouche ou cellule avec un mélange interpénétré) nous utiliserons le terme générique de cellules photovoltaïques multijonctions pour désigner les cellules composées de deux jonctions donneur/accepteur ou plus (jonction de volume ou jonction planaire). Le concept de cellules photovoltaïques multijonctions a fait l'objet de nombreuses publications ces dernières années et demeure une des options la plus prometteuse pour augmenter les rendements des cellules photovoltaïques organiques [8, 9, 10, 11].

Nous parlerons de cellules simples pour désigner les cellules photovoltaïques composées d'une seule jonction et de cellules tandem pour désigner les cellules composées de deux jonctions dont le spectre d'absorption n'est pas forcément complémentaire. La principale condition pour que le concept soit viable est l'insertion d'une couche conductrice de charges électriques entre les jonctions dans le but d'empêcher les cellules de se charger électriquement. Ces couches sont appelées couches recombinantes. Cependant pour ne pas compromettre le bon fonctionnement de la cellule ces couches ne doivent pas dégrader les couches organiques et surtout être transparentes.

Au niveau expérimental il a été démontré que l'utilisation d'une fine couche métallique n'est pas forcément nécessaire et que l'on peut s'en affranchir en utilisant par exemple du TiO_x [12, 13] ou des nanoparticules de ZnO [14]. En 2007, l'équipe de l'UCSB dirigée par A. Heeger a annoncé un record de rendement de conversion externe de 6,7% [12] avec une cellule tandem dont toutes les couches sont déposées par spin coating. La principale innovation est le dépôt de la couche de TiO_x par la méthode solgel avec un recuit à 80°C.

La figure 3.22 représente l'empilement d'une cellule photovoltaïque multijonctions Verre / ITO / PEDOT:PSS / (Blend / Or (1 nm)) _{$i=1..n$} / Al où n est le nombre de jonctions et i l'indice de chaque hétérojonction ($1 < i < n$). On qualifiera la jonction située après le substrat transparent de jonction avant (ou première jonction) et la jonction située

3.3 Optimisation des épaisseurs

avant la couche métallique réfléchive de jonction arrière (ou dernière jonction).

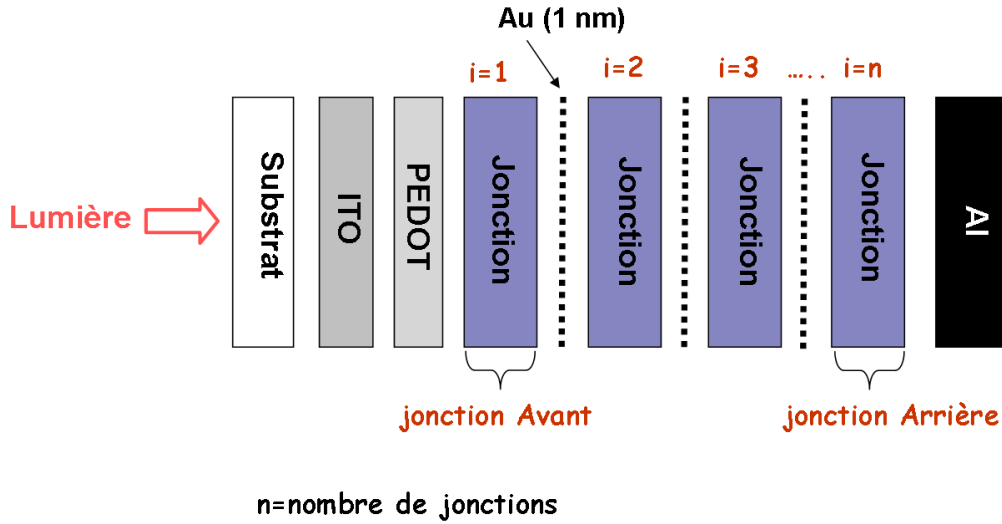


FIGURE 3.22: Schéma d'une cellule multijonctions

Le fait d'ajouter des couches aux cellules photovoltaïques organiques peut paraître contradictoire avec la politique de production à bas coût des cellules photovoltaïques organiques. Mais en pratique la réalisation de telles structures multicouches est plutôt simple puisque la seule modification par rapport à une cellule simple est l'insertion de fines couches métalliques entre les couches organiques. De plus, nous verrons que la configuration des cellules multijonctions est un moyen efficace de s'affranchir de la limitation des épaisseurs de couches actives.

Grâce à l'addition des V_{co} le rendement de conversion photovoltaïque d'une cellule multijonctions peut être bien plus élevé que celui d'une cellule composée d'une seule jonction. Cependant pour que le gain soit maximal il faut en plus que les densités de courant de court circuit J_{cc} générés dans chaque jonction soient égaux car la densité de courant de court circuit J_{cc} d'une cellule multijonctions est égale au minimum des J_{cc} générés dans chaque jonction [15].

Par conséquent dans les cellules multijonctions il faut que les photocourants de chaque jonction soient équilibrés ce qui ajoute un nouveau critère à la procédure d'optimisation. Notre procédure d'optimisation a donc été configurée pour maximiser mais aussi équilibrer J_{cc} entre chaque jonction.

Comme le rendement de conversion externe (η_{QE}) est égal à $\frac{FFV_{co}J_{cc}}{P_{inc}}$ et que l'on considère que le facteur de forme (FF) est constant pour la gamme de variation d'épaisseur choisie pour les optimisations des cellules multijonctions (la gamme de variation des épaisseurs est donc choisie de telle sorte que les propriétés électriques ne varient pas trop), nous comparerons l'efficacité des cellules photovoltaïques multijonctions selon la valeur du produit $V_{co}^{multi} \times J_{cc}^{multi}$. Et, comme la tension de circuit ouvert des cellules multijonctions V_{co}^{multi} est égale à $V_{co}^{simple} \times n$ le terme qui servira de comparaison de l'efficacité de

conversion photoélectrique entre les cellules multijonctions sera finalement :

$$V_{co}^{multi} \times J_{cc}^{multi} = V_{co}^{simple} \times n \times J_{cc}^{multi} \quad (3.5)$$

De plus, comme la tension de circuit ouvert d'une cellule simple (V_{co}^{simple}) ne dépend pas du nombre de jonctions mais des propriétés intrinsèques, le terme maximisé lors de l'optimisation des cellules multijonctions sera égal à $J_{cc} = q \times \min(G \times \eta_{QI})_{i=1..n} = q \times \min(\frac{Q}{h\nu} \times \eta_{QI})_{i=1..n}$ où η_{QI} est le rendement quantique interne d'une cellule simple composée d'une seule jonction de même nature et de même épaisseur que la couche i de la multijonction. η_{QI} peut être considéré comme un terme correctif qui prend en compte les propriétés électriques de chaque jonction.

Dans le cas où la cellule multijonctions est composée de plusieurs jonctions de même nature, les η_{QI} sont égaux et il suffira d'équilibrer et maximiser les Q_i de chaque cellule pour avoir le rendement de conversion externe maximal. C'est ce qui sera appliqué pour l'optimisation des cellules multijonctions P3HT:PCBM.

Les caractéristiques des cellules photovoltaïques multijonctions sont résumées dans les équations (3.6) et (3.7).

$$V_{co}^{multi} = \sum_{i=0}^n V_{co}^i \quad (3.6)$$

$$J_{cc}^{multi} = \min(J_{cc}^0, J_{cc}^1, \dots, J_{cc}^{n-1}, \dots, J_{cc}^n) \quad (3.7)$$

Avec n le nombre de jonctions et i l'indice de chaque hétérojonction ($1 < i < n$) (multi = multijonctions).

Cellule Tandem Bicouche

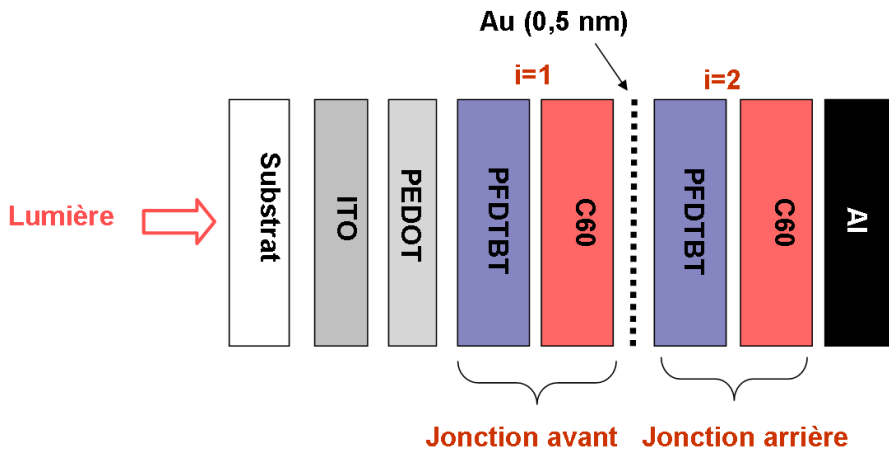


FIGURE 3.23: Schéma d'une cellule tandem Dio-PFDTBT/C60

3.3 Optimisation des épaisseurs

La cellule tandem DiO-PFDTBT de départ est composée de deux hétérojonctions empilées en série et séparées par une fine couche d'or de 0,5 nm. La structure de l'empilement est : ITO / PEDOT:PSS (100 nm) / Dio-PFDTBT / C60 / Au (0,5 nm) / Dio-PFDTBT / C60 / Al (100 nm). Cette structure a donc été optimisée dans le but d'avoir le maximum d'énergie dissipée dans les deux zones d'absorption utile (ZAU) formées à l'interface des deux hétérojonctions PFDTBT/C60. Le schéma de la cellule tandem Dio-PFDTBT / C60 modélisée est donné en figure 3.23.

Les bornes de variations des épaisseurs sont les mêmes que dans la cellule simple PFDTBT/C60 optimisée dans la partie 3.3.2. Après quelques minutes de temps de calcul, la structure de la cellule tandem optimisée est obtenue. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.4. Les épaisseurs optimisées des couches photoactives de la cellule bicouche tandem sont égales à la longueur de diffusion des excitons soit 10 nm sauf l'épaisseur de la couche de C60 en contact avec l'aluminium qui est égale à 28 nm, comme dans la cellule simple optimisée dans la première partie 3.3.2. L'empilement de la cellule tandem optimisée est donc le suivant : ITO (100 nm) / PEDOT:PSS (50 nm) / Dio-PFDTBT (10 nm) / C60 (10 nm) / Au(0,5 nm) / Dio-PFDTBT (10 nm) / C60 (28nm) / Al (100 nm). Il peut être comparé avec la cellule tandem non optimisée la plus intuitive composée de couches photoactives d'épaisseurs égales à la longueur de diffusion des excitons (tableau 3.4).

Matériaux	Bornes de variations (nm)	Cellule Tandem Non Optimisée		Cellule Tandem Optimisée	
		Épaisseurs	$Q_{ZAU}(W.m^{-2})$	Épaisseurs	$Q_{ZAU}(W.m^{-2})$
ITO	fixe	100		100	
PEDOT:PSS	$50 < d < 200$	50		50	
PFDTBT	$10 < d < 100$	10	87	10	67
C60	$10 < d < 100$	10		10	
Au	fixe	0,5		0,5	
PFDTBT	$10 < d < 100$	10	52	10	68
C60	$10 < d < 100$	10		28	
Al	fixe	100		100	

TABLE 3.4: Résultats des optimisations de la cellule tandem bicouche PFDTBT/C60 optimisée et non optimisée

Le tableau 3.4 montre que l'optimisation des épaisseurs permet d'augmenter le minimum de Q_1 et Q_2 de 52 à 67 $W.m^{-2}$.

On note que le nombre de couches dont l'épaisseur a été modifiée lors de l'optimisation

de la cellule bicouche tandem PFDTBT / C60 se limite uniquement à la deuxième couche de C60. En effet, les faibles longueurs de diffusion des excitons limitent la largeur de la zone d'absorption utile des photons à seulement 20 nm. Par conséquent, les épaisseurs des couches photoactives sont tellement réduites qu'il y a peu d'oscillations du champ électromagnétique dans ces couches et l'optimisation des épaisseurs de la cellule tandem bicouche PFDTBT/C60 consiste seulement à placer l'ensemble des couches photoactives au maximum de la distribution du champ électromagnétique via l'ajustement de la distance entre l'interface métal/C60 et la ZAU. Cependant, ces résultats montrent que l'optimisation des épaisseurs de la cellule tandem bicouche PFDTBT/C60 permet d'augmenter de 50 % le rendement de conversion par rapport à la cellule simple PFDTBT/C60 présentée dans la section 3.3.2 :

$$V_{co} \times Q_{ZAU}^{simple} = V_{co}^{simple} \times 88 \text{ W.V.m}^{-2} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} (V_{co} \times Q_{ZAU})^{tandem} &= 2 \times V_{co}^{simple} \times \min(Q_{ZAU_1}, Q_{ZAU_2}) \\ &= 2 \times V_{co}^{simple} \times 67 \\ &= V_{co}^{simple} \times 134 \text{ W.V.m}^{-2} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Cellule multijonctions composée de plusieurs mélanges interpénétrés

Nous allons maintenant étudier le gain potentiel en photocourant et en rendement de conversion externe de cellules multijonctions composées de plusieurs mélanges interpénétrés. Dans les mélanges interpénétrés étudiés, on supposera que la morphologie est optimisée de sorte que la séparation de phase soit à l'échelle des longueurs de diffusion des excitons soit la dizaine de nanomètres ce qui implique que $\eta_{diff} = 100\%$. De plus on supposera que l'épaisseur des couches de mélanges interpénétrés est inférieure à L_{cc} . Il s'en suit que la zone d'absorption utile (ZAU) dans les mélanges interpénétrés occupe l'ensemble de la couche du mélange interpénétré. Dans le cas des mélanges interpénétrés considérés dans cette étude on aura donc :

$$e_{ZAU} = e_{blend} \quad (3.10)$$

La cellule multijonctions de volume étudiée est composée de n couches de mélanges interpénétrés de P3HT:PCBM ce qui correspond à l'empilement : Substrat / ITO / PEDOT:PSS / (P3HT:PCBM / Au (1 nm))_{i=1..n} / Al où n est le nombre de jonctions. L'empilement est celui de la figure 3.24 avec les jonctions qui sont des couches de P3HT:PCBM 1:1. Expérimentalement, le rendement de conversion externe de la cellule simple optimisée : Verre / ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (45 nm) / P3HT:PCBM (76 nm) / Al (100nm) est de 3,2 % et la tension de circuit ouvert V_{co} de 0,58 V [7]. Le produit $Q \times V_{co}$ de la cellule simple optimisée est donc :

$$(V_{co} \times Q_{ZAU})^{simple} = V_{co}^{simple} \times 212 \text{ W.V.m}^{-2} \quad (3.11)$$

3.3 Optimisation des épaisseurs

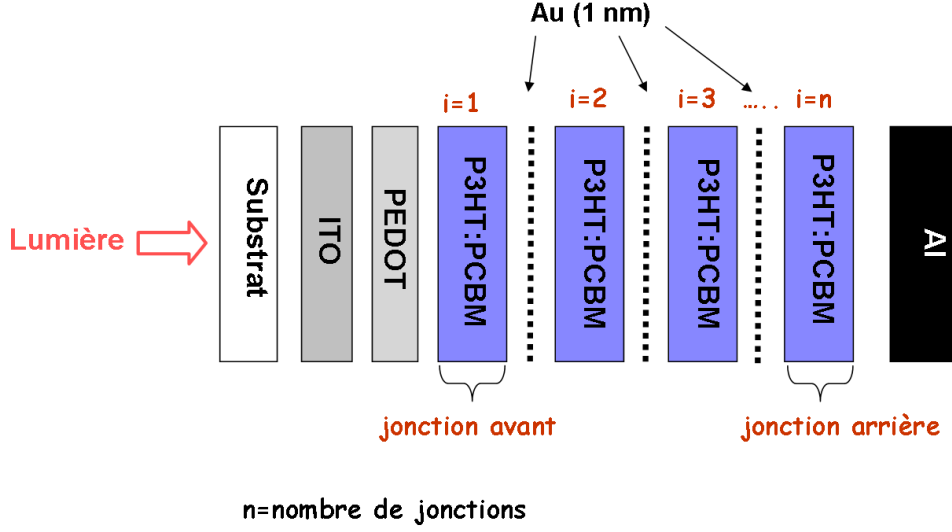


FIGURE 3.24: Schéma de la cellule multijonctions P3HT:PCBM

Les épaisseurs de la cellule multijonctions de départ sont égales aux épaisseurs répétées n fois de la cellule simple optimisée dans la partie 3.3.3. Ainsi, pour des cellules tandem P3HT:PCBM ($n=2$), on aura la structure suivante : Verre / ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (45 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (76 nm) / Au (1 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (76 nm) / Al (100 nm). Cette structure de départ est modélisée et sert de comparaison avec la cellule optimisée. La tableau 3.5 permet de comparer les épaisseurs et les énergies dissipées entre la cellule tandem de départ non optimisée et la cellule tandem optimisée. On constate que les valeurs de l'énergie dissipée (Q) dans chaque jonction de la cellule de départ (non optimisée) ne sont pas équilibrées, ce qui donne $Q_{non\ optimisée}^{tandem} = \min(Q_1, Q_2) = 99 W.m^{-2}$. La cellule de départ a donc été optimisée en faisant varier les épaisseurs des couches de P3HT:PCBM de 20 à 120 nm. La borne minimale de variation des épaisseurs est fixée à 20 nm pour avoir une couche homogène et la borne supérieure à 120 nm pour que l'épaisseur de la couche ne soit pas supérieure à L_{cc} .

Dans cette étude, l'épaisseur de la couche d'ITO est laissée fixe puisque la couche d'ITO est un produit commercial dont l'épaisseur est fixée par les fournisseurs. On obtient finalement la structure de la cellule tandem optimisée : Verre / ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (45 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (57 nm) / Au(1 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (119 nm) / Al (100 nm) (voir tableau 3.5). La valeur de l'énergie dissipée Q dans la cellule tandem P3HT:PCBM optimisée est de $120 W.m^{-2}$ car $Q_{optimisée}^{tandem} = \min(Q_1, Q_2) = 120 W.m^{-2}$. La valeur de $Q \times V_{co}$ est finalement 13% plus élevée dans la cellule tandem que dans la cellule simple :

$$V_{co} \times Q_{ZAU}^{simple} = V_{co}^{simple} \times 212 W.V.m^{-2} \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} (V_{co} \times Q_{ZAU})^{tandem} &= 2 \times V_{co}^{simple} \times \min(Q_{ZAU_1}, Q_{ZAU_2}) \\ &= 2 \times V_{co}^{simple} \times 120 = V_{co}^{simple} \times 240 W.V.m^{-2} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Matériaux	Bornes de variations (nm)	Cellule Tandem Non Optimisée		Cellule Tandem Optimisée	
		Épaisseurs	Q ($W.m^{-2}$)	Épaisseurs	Q($W.m^{-2}$)
ITO	fixe	180		180	
PEDOT:PSS	fixe	45		45	
P3HT:PCBM	$20 < d < 120$	76	120	57	122
Au	fixe	1		1	
P3HT:PCBM	$20 < d < 120$	76	99	119	120
Al	fixe	100		100	

TABLE 3.5: Comparaison des caractéristiques de la cellule tandem optimisée et non optimisée

La figure 3.25 compare la distribution de l'énergie dissipée Q en fonction de la profondeur et de la longueur d'onde dans la cellule tandem optimisée et non optimisée. L'origine de l'axe des z (profondeur) se situe au niveau de la base de la couche d'aluminium. On constate que la valeur de l'énergie dissipée (Q) dans la deuxième jonction de P3HT:PCBM est plus élevée ce qui permet d'équilibrer efficacement Q entre chaque jonction.

L'optimisation de cellules composées de plus de deux jonctions est aussi possible. Par exemple, l'optimisation d'une cellule composée de trois jonctions donne la structure suivante Verre / ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (45 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (35 nm) / Au (1 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (63 nm) / Au (1 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (112 nm) / Al (100 nm). La valeur de l'énergie dissipée dans chaque couche de P3HT:PCBM est alors égale à $86 W.m^{-2}$. De la même façon pour l'optimisation d'une cellule composée de quatre jonctions, on obtient la structure : Verre / ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (45 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (25 nm) / Au (1 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (32 nm) / Au (1 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (75 nm) / Au (1 nm) / P3HT:PCBM 1:1 (75 nm) / Al (100 nm). La valeur de l'énergie dissipée dans chaque couche de P3HT:PCBM est équilibrée à $64 W.m^{-2}$ à $\pm 2\%$. Les épaisseurs optimales permettant de maximiser et d'équilibrer l'énergie dissipée dans chaque jonction sont résumées en figure 3.26 pour $n=1, 2, \dots, 5$. Pour les cellules multijonctions P3HT:PCBM avec $n > 2$ on constate que l'épaisseur de la jonction arrière est toujours plus épaisse mais non égale au maximum de variation.

3.3 Optimisation des épaisseurs

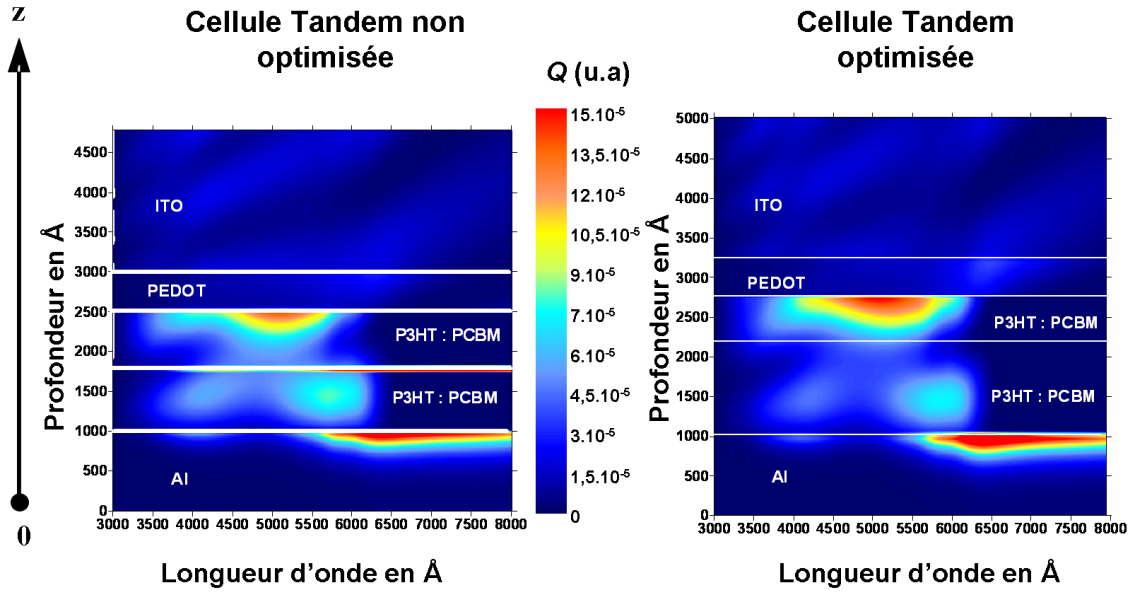


FIGURE 3.25: Comparaison de la distribution de l'énergie dissipée (Q) dans la cellule tandem P3HT:PCBM optimisée et non optimisée

Cellule Simple n=1: ITO / PEDOT / P3HT:PCBM / Al	Cellule optimisée n=2 ITO / PEDOT / P3HT:PCBM / Au / P3HT:PCBM / Al	Cellule Optimisée n=3 ITO / PEDOT / (P3HT:PCBM / Au) ₂ / P3HT:PCBM / Al	Optimisée Cellule n = 4 ITO / PEDOT / (P3HT:PCBM / Au) ₄ / P3HT:PCBM / Al	Cellule Optimisée n = 5 ITO / PEDOT / (P3HT:PCBM / Au) ₄ / P3HT:PCBM / Al
Epaisseurs (nm)	Epaisseurs (nm)	Epaisseurs (nm)	Epaisseurs (nm)	Epaisseurs (nm)
180	180	180	180	180
45	45	45	45	45
76	57.4	35.4	25.3	23.5
100	1	1	1	1
	118.6	63	32	32.1
	100	1	1	1
		112	74.7	38.8
		100	1	1
			75.4	64.2
			100	1
				117.3
				100
Q en W.m ⁻²	Q en W.m ⁻²	Q en W.m ⁻²	Q en W.m ⁻²	Q en W.m ⁻²
Q = 212	Q = 122	Q = 86	Q = 64	Q = 51
	Q = 120	Q = 86	Q = 64	Q = 51
		Q = 86	Q = 64	Q = 51
			Q = 65	Q = 51
				Q = 51

FIGURE 3.26: Comparaison des résultats d'optimisations des épaisseurs de cellules multijonctions P3HT:PCBM pour une épaisseur maximale de variation des couches de P3HT:PCBM égale à 120 nm.

Pour déterminer le nombre optimal de jonctions, nous avons calculé la valeur du produit $Q \times V_{co}$ d'une cellule multijonctions en fonction du nombre de jonctions. La figure 3.27 compare le gain en % du produit $Q \times V_{co}$ (soit le terme $\frac{(Q \times V_{co})^{multi}}{(Q \times V_{co})^{simple}}$) en fonction du nombre de jonctions. Le calcul est réalisé pour une épaisseur maximale de variation des épaisseurs de 80 nm (triangle), de 120 nm (cercle) et pour une épaisseur maximale de

variation de 200 nm (losange) des couches de P3HT:PCBM. Pour chaque cas, l'épaisseur de la couche active de la cellule composée d'une seule jonction (qui sert de cellule de comparaison) sera égale à l'épaisseur maximale de variation, soit 80, 120 ou 200 nm.

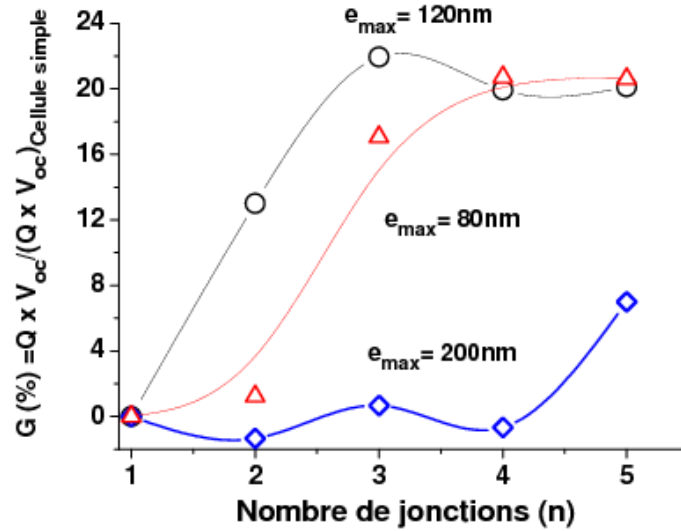


FIGURE 3.27: Gain en % du produit $Q \times V_{oc}^{multi}$ par rapport à celui d'une cellule simple P3HT:PCBM (avec une seule jonction) pour une épaisseur maximale de variation de 80, 120 et 200 nm

On constate que pour une épaisseur maximale de variation de 80 nm, le gain maximal augmente avec le nombre de jonctions et atteint 20 % pour une cellule composée de 4 ou 5 jonctions. Alors que pour une épaisseur maximale de variation de 120 nm, le maximum de $Q \times V_{co}$ est atteint pour une cellule composée de 3 jonctions ($n = 3$) ce qui donne un gain de plus de 22 % par rapport à la cellule simple. On note aussi que le gain est toujours supérieur à 10 % quelque soit le nombre de jonctions. Dans le cas où la borne maximale de variation des épaisseurs est de 120 nm, l'optimisation d'une cellule constituée de trois jonctions de P3HT:PCBM, permet d'obtenir la même valeur du produit $Q \times V_{co}$ qu'une cellule simple composée d'une seule jonction P3HT:PCBM de 200 nm d'épaisseur.

Par contre, pour une épaisseur maximale de variation de 200 nm le produit $Q \times V_{co}$ est le même que celui d'une cellule simple sauf pour une cellule multijonction constituée de 5 jonctions où le gain par rapport à la cellule simple optimisée (1 seule jonction) est de 6 %. Cependant quel que soit le nombre de jonctions le gain est inférieur à 8 %.

Par conséquent, ces résultats démontrent que l'empilement de plusieurs jonctions en série peut permettre d'augmenter l'épaisseur totale d'absorption, par rapport à une cellule composée d'une seule jonction, sans être limité par les recombinaisons de charges électriques.

La figure 3.28 compare la distribution d'énergie dissipée en fonction de la longueur d'onde et de la profondeur de l'empilement pour des cellules composées de deux, trois et quatre jonctions. Globalement on remarque le même type de comportement à savoir que la valeur de l'énergie dissipée décroît continuellement entre la première jonction ($i=1$) et

3.3 Optimisation des épaisseurs

la dernière jonction ($i=n$) en contact avec l'aluminium où le champ décroît brutalement. On en déduit qu'il faut que l'épaisseur des dernières jonctions soit de plus en plus grande pour compenser la diminution de l'amplitude du champ électromagnétique et obtenir la même valeur de l'énergie dissipée dans chaque couche.

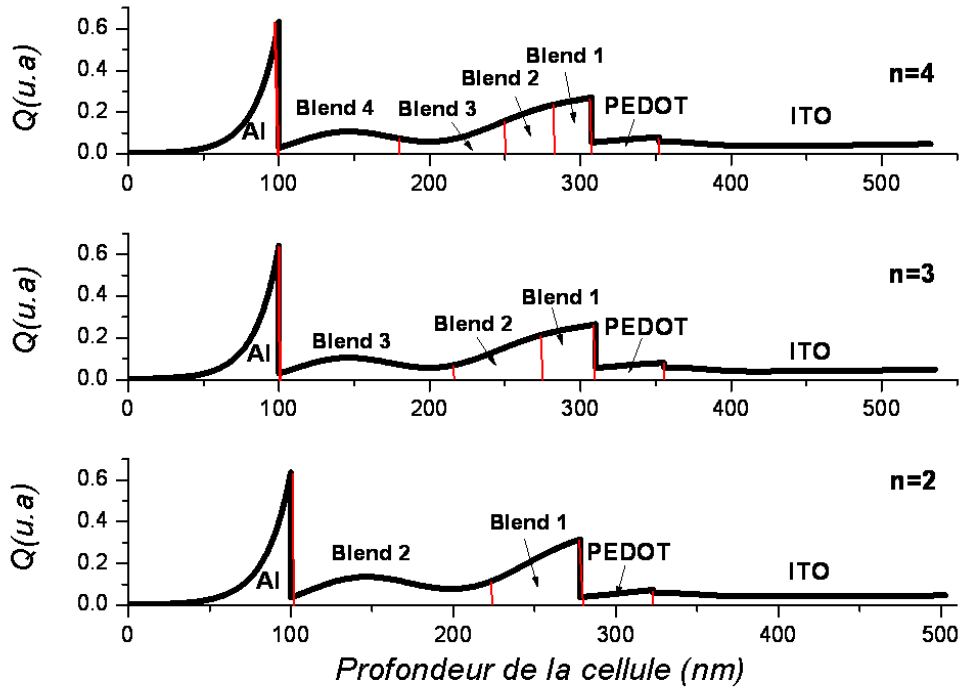


FIGURE 3.28: Énergie dissipée $Q(z)$ en fonction de la profondeur de la cellule pour $n=2,3$ et 4 . La borne maximale de variation des épaisseurs est de 120 nm.

En conclusion, l'optimisation des cellules multijonctions nous permet d'optimiser les épaisseurs mais aussi de déterminer le nombre optimal de jonctions. L'optimisation des épaisseurs de cellules multijonctions consiste essentiellement à équilibrer le courant entre les jonctions plutôt que de confiner l'énergie dissipée dans les jonctions. Ces calculs d'optimisations des épaisseurs montrent qu'il est possible d'augmenter de plus de 22 % le rendement des cellules par rapport à une cellule optimisée composée d'une seule jonction. Comme pour les bicouches, le choix des bornes de variation des épaisseurs influence beaucoup les épaisseurs optimisées.

L'optimisation de cellules multijonctions composées de matériaux photoactifs de natures différentes et dont les spectres d'absorption sont complémentaires a aussi été réalisée. Pour chaque calcul, nous avons utilisé une couche de P3HT:PCBM dans au moins une des jonctions. La difficulté consiste donc à trouver un matériau complémentaire au P3HT:PCBM. Les premiers résultats montrent que l'obtention du rendement théorique maximal égal à $\eta_{multijonction} = \eta_{cellule\ simple} \times n$ exige que le recouvrement spectral de l'absorption des matériaux photoactifs soit le plus faible possible et que la gamme de

variation des épaisseurs soit la plus large possible. Or pour l’instant il existe peu de matériaux, ayant un spectre d’absorption complémentaire à celui du P3HT:PCBM et qui ont une large gamme de variation des épaisseurs. En effet, à l’exception des couches de P3HT:PCBM, la plupart des mélanges interpénétrés ont une épaisseur maximale limitée à 60 nm en raison des faibles mobilités des charges électriques dans ces matériaux. Le développement futur des cellules multijonctions connectées en série est donc lié à la mise au point de couches de mélanges interpénétrés dont le spectre d’absorption serait complémentaire à celui du P3HT:PCBM et dont l’épaisseur maximale serait supérieure à 60 nm.

3.3.5 Conclusion sur l’optimisation des épaisseurs

En résumé, l’optimisation des épaisseurs donne des résultats variés selon la configuration des cellules. Les exemples présentés dans cette partie sont représentatifs du comportement global de l’optimisation des épaisseurs des couches des cellules photovoltaïques. On retiendra que l’épaisseur de la couche de PEDOT:PSS doit être la plus faible possible, que l’épaisseur de la couche d’ITO doit être proche de 100 nm. Pour les bicouches, l’optimisation consiste essentiellement à ajuster la distance entre l’interface métallique et la ZAU de façon à placer le maximum de la distribution du champ électromagnétique dans la ZAU.

Le gain de rendement de conversion des cellules multijonctions composées de mélanges interpénétrés est d’autant plus élevé que les couches sont limitées en épaisseur. L’optimisation de cellules multijonctions composées de plusieurs mélanges interpénétrés de P3HT:PCBM montre qu’un gain de 22 % (par rapport à la cellule simple optimisée) est accessible avec une cellule composée de trois mélanges interpénétrés de même nature. La mise au point d’une méthode de dépôt «douce» de couches de recombinaison des charges électriques dans les cellules multijonctions associée au développement de matériaux organiques photovoltaïques dont le spectre d’absorption est complémentaire à celui du P3HT:PCBM devrait permettre d’augmenter considérablement les rendements actuels de conversion externe (η_{QE}) des cellules photovoltaïques organiques.

3.4 Modélisations optiques et électriques

Dans cette partie, les modélisations et les résultats expérimentaux sont comparés dans le but de distinguer les pertes électriques des pertes optiques. Pour cela, on couple la modélisation optique à une modélisation électrique selon la méthode détaillée dans le chapitre 2. Suivant la nature des matériaux étudiés, on comparera l’évolution des propriétés électriques en fonction de l’épaisseur des couches photoactives, du rapport massique ou de l’épaisseur des couches d’interfaces. Les résultats sont présentés pour des cellules composées d’un mélange P3HT:PCBM, d’une bicouche CuPc/C60 et d’un mélange pentacène/pérylène. Dans la plupart des cas, nous représenterons la variation des paramètres

optiques ou électriques à l'intérieur de la couche photoactive mais aussi en fonction de l'épaisseur totale des couches photoactives. Pour ne pas confondre ces deux cas nous utiliserons exclusivement le terme de profondeur des couches pour désigner l'évolution d'un paramètre à l'intérieur de la couche photoactive.

3.4.1 Modélisation de la variation du photocourant en fonction de l'épaisseur de la couche active d'une cellule constituée par un mélange interpénétré P3HT : PCBM

Objectifs

Lors de la mesure des caractéristiques $I(V)$ des cellules photovoltaïques organiques, il est difficile de distinguer quelles sont les étapes de la conversion photovoltaïque qui limitent le rendement final (η_{QE}). Cependant, en appliquant le modèle développé dans le chapitre 2, il est possible d'évaluer un des paramètres clés du rendement : le courant de court circuit (J_{cc}). Pour rappel, la procédure consiste à calculer la distribution du taux de génération d'excitons à l'aide d'un modèle optique puis de l'inclure dans les équations de transport de charges. En résolvant ensuite ces équations de transport, on accède à la densité de charges électriques à l'équilibre et à la densité de courant photogénéré. Dans cet exemple, nous allons comparer la variation du courant de court-circuit modélisé et expérimental en fonction de l'épaisseur de la couche de mélange P3HT:PCBM.

Procédure expérimentale

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le CEA INES. Les cellules photovoltaïques ont été réalisées par l'équipe de Stéphane Guillerez et Rémi De Bettignies du CEA INES.

Les couches de poly(3-hexylthiophene)(P3HT):6,6-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) ont été préparées à partir d'un mélange P3HT:PCBM de ratio massique de 1:1 dilué dans du chlorobenzène anhydre. Les substrats Verre/ITO proviennent de la société allemande PGO. Ces substrats ont été successivement lavés dans un bain à ultrasons en utilisant de l'acétone et de l'isopropanol, puis rincés avec de l'eau distillée, séchés dans une étuve à 120°C pendant 30 minutes et finalement nettoyés par traitement UV-Ozone. La couche de PEDOT:PSS (Baytron P) poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-blend-poly(styrene-sulfonate) a été déposée par spin coating à 1500 tours par minute puis séchée en étuve pendant 30 minutes à 120°C pour obtenir des films de 50 nm d'épaisseur.

La couche de P3HT:PCBM a été déposée par spin coating à différentes vitesses de rotation pour faire varier l'épaisseur puis séchée sous vide à 2.10^{-7} mbar pendant 1 heure. Enfin, la cathode a été déposée par évaporations thermiques successives de 0,8 nm de LiF et 100 nm d'aluminium à travers un masque métallique. La surface active de toutes les cellules est de $0,28 \text{ mm}^2$ et l'épaisseur de la couche active varie entre 30 et 215 nm.

L'étape de recuit thermique a été réalisée sous atmosphère inerte en plaçant les cellules directement sur une plaque chauffante à 120°C.

Pour s'assurer de la reproductibilité des mesures et pour évaluer la marge d'erreur, le CEA a réalisé douze cellules pour chaque épaisseur. La structure des cellules caractérisées est la suivante : ITO (180 nm) / PEDOT:PSS (45nm)/ P3HT:PCBM (1:1) / LiF (1 nm) / Al(100 nm) avec l'épaisseur de la couche de mélange interpénétré qui varie entre 30 et 215 nm. Le schéma de la cellule est donné en figure 3.29. Les cellules sont caractérisées immédiatement après le recuit thermique sans contrôle de la vitesse de refroidissement. Les caractéristiques $I(V)$ ont été réalisées en boîte à gant avec un Keithley SMU 2400 contrôlé par ordinateur et avec un simulateur solaire réglé à 100 m W.cm^{-2} .

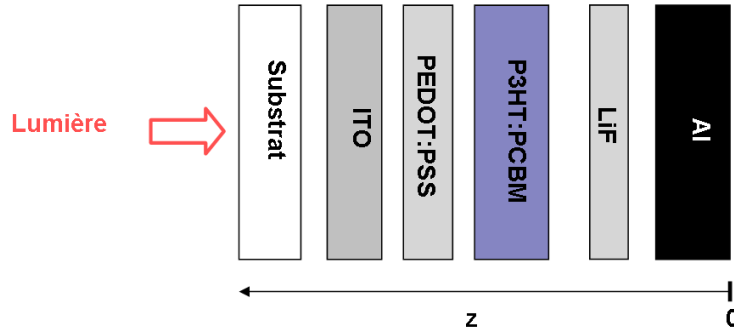


FIGURE 3.29: Schéma de l'empilement d'une cellule ITO/PEDOT/P3HT:PCBM /LiF/Al

Paramètres du modèle

Des couches de 45 nm de PEDOT:PSS et de 100 nm de P3HT:PCBM ont été réalisées pour les mesures ellipsométriques. Les constantes optiques n et k de la couche d'ITO commerciale de 180 nm d'épaisseur ont aussi été mesurées par ellipsométrie spectroscopique. Les matériaux utilisés dans ces couches sont les mêmes que ceux utilisés dans les cellules photovoltaïques réalisées pour cette étude.

Les constantes optiques (n et k) de chaque couche de la cellule photovoltaïque sont présentées dans la partie 3.2. Ces constantes optiques n et k sont utilisées comme paramètres dans la modélisation du taux d'absorption des photons en fonction de la profondeur de la couche active ($G(z)$). Les épaisseurs de chaque couche ont été mesurées en utilisant un profilomètre mécanique.

Dans notre modèle, nous considérons que les mobilités des trous dans le P3HT et des électrons dans le PCBM sont respectivement de $2.10^{-8} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $3.10^{-7} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ à 300 K [16]. Les mobilités des charges électriques dans le mélange interpénétré seront considérées comme étant égales aux mobilités des charges dans les matériaux purs. La polarisation interne (V_{int}) qui est la différence entre les travaux de sortie de la cathode et l'anode est supposée égale à 0,7 V. De plus, nous supposons que le courant n'est

3.4 Modélisations optiques et électriques

pas limité par la charge d'espace et que les charges photoinduites n'influent pas sur la distribution du champ électrique ce qui revient à considérer que le champ électrique est constant dans la cellule $E(z) = E(z = 0) = E(z = e) = \frac{V_{int}}{e}$ (avec e l'épaisseur de la couche active). Les paramètres utilisés pour les modélisations sont donnés dans le tableau 3.6.

Paramètres	Symboles	Valeurs numériques
Mobilité des électrons	μ_n	$3.10^{-7} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$
Mobilité des trous	μ_p	$2.10^{-8} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$
Polarisation interne	V_{int}	0,7 V
Champ électrique	E	$\frac{0,7}{e} V.m^{-1}$
Constante diélectrique de la couche de P3HT:PCBM	$\epsilon_{P3HT:PCBM}$	$2.5.10^{-20} F.m^{-1}$
Rendement de génération des excitons	η_{exc}	100 %
Rendement de diffusion des excitons	η_{diff}	100 %
Rendement de dissociation des excitons	η_{TC}	100 %
Coefficient de recombinaison bimoléculaire	K	varie
Durée de vie des électrons	τ_n	varie
Durée de vie des trous	τ_p	varie

TABLE 3.6: Paramètres utilisés pour les modélisations.

Résultats expérimentaux

Les mesures du courant de court circuit (J_{cc}) des cellules en fonction de l'épaisseur sont présentées dans le tableau 3.7. La V_{co} varie de 0,55 à 0,61 V mais est égale à 0,58 à $\pm 0,1$ V pour une épaisseur de P3HT:PCBM comprise entre 55 et 120 nm. Le facteur de forme (FF) est en moyenne égal à 63 %. On note une diminution sensible du facteur de forme et de la V_{co} pour les épaisseurs supérieures à 120 nm.

Calcul du taux d'absorption de photons (G)

La distribution du taux de photons absorbés (G) sur tout le spectre solaire dans le mélange interpénétré et pour différentes épaisseurs est représentée en figure 3.30. On remarque, pour chaque épaisseur de la couche de P3HT:PCBM, la modulation de G en fonction de la profondeur. Par exemple pour une épaisseur de 140 nm, on observe un maximum local à 45 nm de l'interface Al/mélange interpénétré ($z=0$) et un minimum local à 100 nm de l'interface Al/mélange interpénétré ($z = e_{blend}$).

Ces calculs montrent l'influence de l'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM sur la distribution du taux de photons absorbés (G) et la nécessité de prendre en compte les interférences optiques pour le calcul du taux de photons absorbés.

Epaisseurs (nm)	V_{co} (V)	J_{cc} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	η (%)
30	0,61	7,32	0,63	2,82
55	0,59	8,59	0,65	3,30
70	0,58	9,31	0,64	3,45
75	0,58	9,86	0,65	3,74
82	0,58	9,62	0,64	3,57
110	0,58	9,07	0,60	3,16
120	0,59	8,87	0,62	3,27
160	0,56	9,14	0,58	2,93
215	0,55	10,34	0,53	2,98

TABLE 3.7: Mesure des paramètres de la courbe $I(V)$ des cellules P3HT:PCBM en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Dans les parties suivantes, nous allons étudier la distribution de la densité de courant en fonction de la profondeur de la cellule pour une seule épaisseur de la couche de P3HT:PCBM égale à 100 nm. Nous présenterons successivement les résultats pour des calculs avec prise en compte de la recombinaison par pièges puis de la recombinaison bimoléculaire.

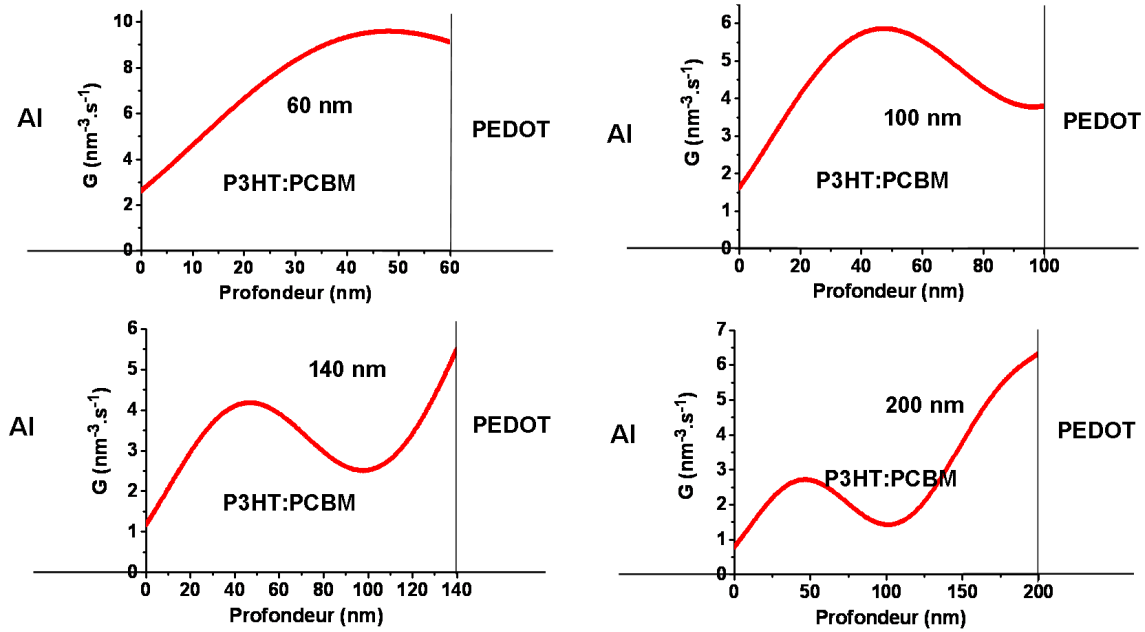


FIGURE 3.30: Variation de la distribution du taux de photons absorbés (G) pour différentes épaisseurs de couche actives égales à 60, 100, 140 et 200 nm. La couche de LiF n'est pas représentée.

3.4 Modélisations optiques et électriques

Calcul des densités de trous J_p et d'électrons J_n en tenant compte de la recombinaison des charges par pièges

Après résolution des équations de transport en prenant en compte la recombinaison par pièges (cf (2.61) du chapitre 2), on obtient la distribution des densités de courant en fonction de la profondeur du mélange interpénétré. Les densités de courant de trous (J_p) et d'électrons (J_n) à l'équilibre dans une couche de mélange interpénétré de 100 nm avec prise en compte de la recombinaison par pièges des charges sont représentées en figure 3.31. Pour visualiser la répartition des charges avant la diffusion et la conduction des charges, nous avons aussi représenté le taux d'absorption de photons. Dans ce calcul nous avons représenté le cas où la recombinaison par pièges est non négligeable, pour cette raison nous avons choisi $\tau_n = 2.10^{-7} s$ et $\tau_p = 1.10^{-6} s$.

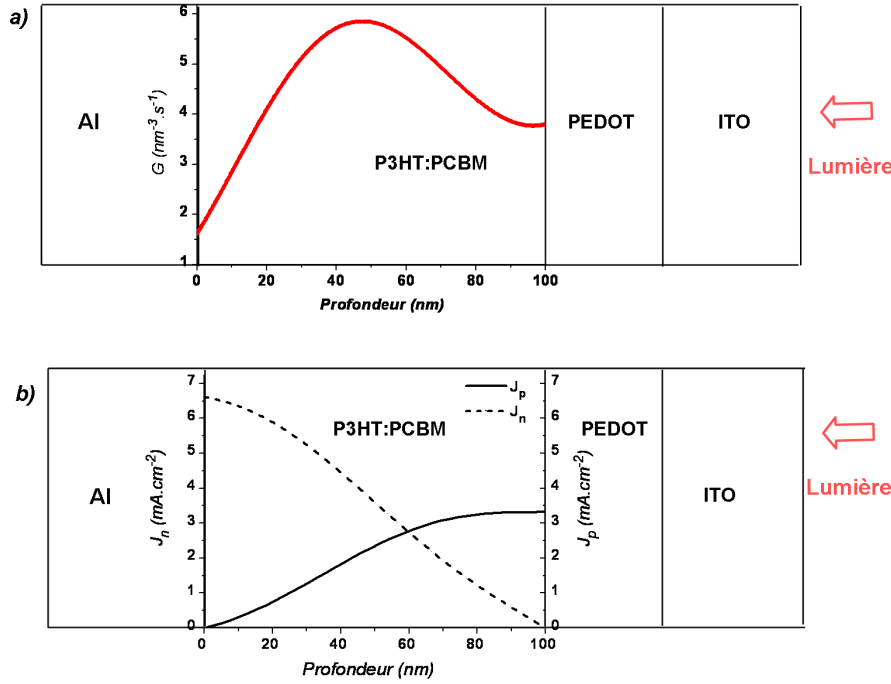


FIGURE 3.31: Profil du taux d'absorption de photons (a) et de la variation des densités de courant dans le mélange interpénétré pour une recombinaison par pièges avec $\tau_n = 2.10^{-7} s$ et $\tau_p = 1.10^{-6} s$ (b). La couche de LiF n'est pas représentée.

On constate, conformément aux conditions aux limites, que la densité de courant de trous (J_p) est nulle à l'interface avec la cathode et la densité de courant d'électrons (J_n) est nulle à l'interface avec l'anode. De plus, on remarque que J_p augmente linéairement jusqu'à atteindre un palier entre 80 et 100 nm.

En raison de la faible mobilité des trous par rapport à celle des électrons, la densité de courant de trous est plus faible que celle des électrons. Mais comme la densité de courant finale est le minimum entre la densité de courant à l'interface mélange interpénétré/PEDOT:PSS et à l'interface Al/ mélange interpénétré il en résulte que la densité totale

de courant (J_{cc}) est limitée par la densité de courant de trous (J_p). Il faut noter que si la densité des trous était égale à celle des électrons la densité de courant de court circuit serait égale à $6,5 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Calcul de J_n et J_p avec prise en compte de la recombinaison bimoléculaire

Pour modéliser l'influence du coefficient de recombinaison bimoléculaire, nous avons calculé la variation de J_{cc} en fonction du coefficient de recombinaison bimoléculaire des charges pour une cellule composée d'une couche de P3HT:PCBM de 100 nm. On constate que la densité de courant de court circuit décroît linéairement à partir d'un coefficient de recombinaison bimoléculaire des charges (K) égal à $3.10^{-17} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. La recombinaison bimoléculaire des charges dans le mélange interpénétré est maintenant prise en compte. Comme pour le calcul précédent, on obtient, après résolution des équations de transport, les densités de courant de trous et d'électrons à l'équilibre dans une couche de mélange interpénétré de 100 nm. Les résultats sont présentés en figure 3.33. Pour visualiser la répartition des charges avant la diffusion et la conduction des charges, nous avons aussi représenté le taux d'absorption de photons. Dans ce calcul, nous avons représenté le cas où la recombinaison bimoléculaire des charges est non négligeable ($K \gg 3.10^{-17} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ d'après les résultats de la figure 3.32) et nous avons donc choisi $K = 3.10^{-13} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$.

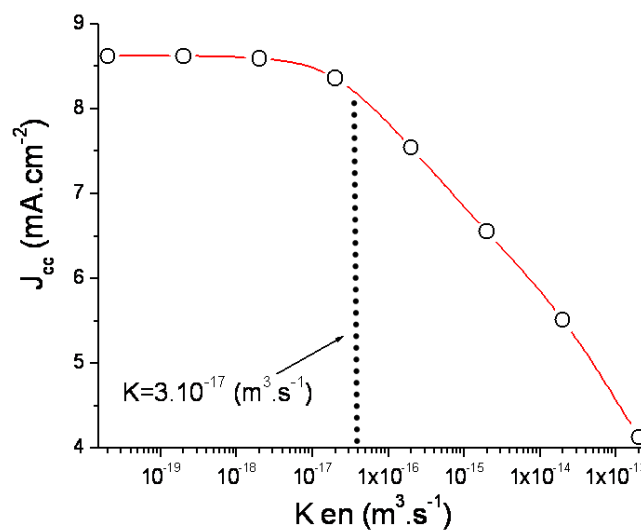


FIGURE 3.32: Variation de J_{cc} en fonction du coefficient de recombinaison bimoléculaire des charges (K)

3.4 Modélisations optiques et électriques

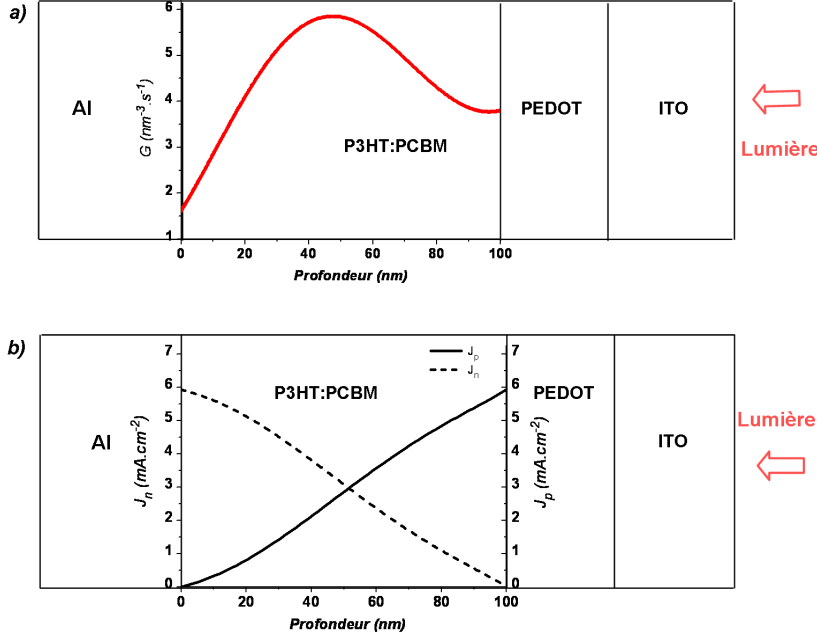


FIGURE 3.33: Profil du taux d'absorption de photons (a) et de la variation des densités de courant dans le mélange interpénétré pour une recombinaison bimoléculaire des charges électriques avec $K = 3.10^{-13} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (b). La couche de LiF n'est pas représentée.

On constate, conformément aux conditions aux limites, que la densité de courant de trous (J_p) est nulle à l'interface avec la cathode et la densité de courant d'électrons (J_n) est nulle à l'interface avec l'anode et que la valeur de la somme : $J_n + J_p$ est constante car $\frac{\partial J_n}{\partial z} + \frac{\partial J_p}{\partial p} = 0$ (équation (2.58) et équation (2.59) du chapitre 2). De plus la variation du photocourant est monotone.

Calcul de J_{cc} en fonction de l'épaisseur de la couche de mélange interpénétré

Les mesures expérimentales de J_{cc} en fonction de l'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM sont présentées en figure 3.34. On constate que le courant de court circuit expérimental (J_{cc}^{exp}) atteint son maximum pour une épaisseur de 75 nm suivi par une légère diminution jusqu'à 120 nm et une nouvelle augmentation pour les épaisseurs supérieures à 160 nm. L'augmentation de J_{cc} en fonction de la profondeur est non linéaire et passe par deux paliers : l'un à 80 nm et l'autre à 200 nm. La densité de courant de court-circuit (J_{cc}) en fonction de l'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM est calculée après résolution des équations de transport.

Après ajustement des paramètres : τ_p ou K , la courbe modélisée la plus proche de la courbe expérimentale est obtenue pour un temps de vie des trous (τ) très grand ou pour un coefficient de recombinaison bimoléculaire (K) des charges électriques nul ($K = 0$). Ainsi, d'après nos modélisations, la recombinaison des charges ($R = Kn(z)p(z)$) peut être négligée dans ce type de mélange interpénétré et pour cette gamme d'épaisseur. Nous

signalons que compte tenu du nombre élevé de paramètres (μ , τ , R , E , V_{int} ...) dont on connaît une valeur moyenne issue de la littérature, l'unicité de la solution ne peut être garantie et donc la courbe modélisée doit être considérée comme une solution possible parmi d'autre.

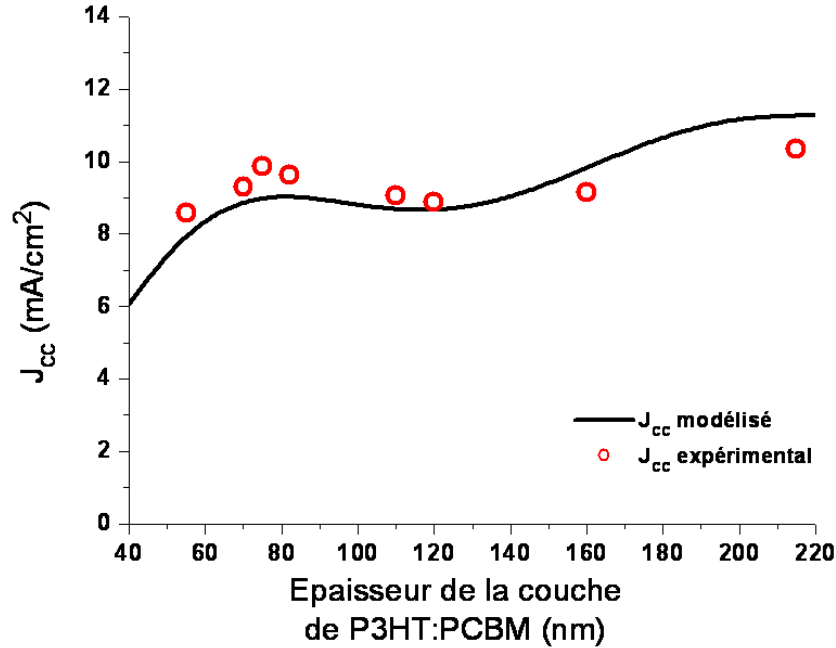


FIGURE 3.34: Comparaison de J_{cc} modélisé et expérimental en fonction de l'épaisseur de P3HT:PCBM

Nous signalons qu'une étude similaire (étude optique uniquement) a été publiée par Hoppe et al. sur une cellule composée d'un mélange interpénétré MEH-PPV:PCBM [17]. Leur résultat est très proche du notre avec une évolution présentant deux paliers situés respectivement à 80 nm et 200 nm.

Les valeurs modélisées et expérimentales sont comparées en figure 3.34. On note que les valeurs expérimentales deviennent inférieures aux valeurs modélisées pour les épaisseurs de la couche de P3HT:PCBM supérieures à 160 nm. Cette déviation pourrait s'expliquer par la variation des constantes optiques en fonction de l'épaisseur du mélange interpénétré. L'hypothèse de pertes par recombinaisons de charges doit également être engagée.

Cette étude nous permet de conclure que les charges électriques sont collectées aux électrodes sans pertes de charges par recombinaison. L'efficacité des cellules photovoltaïques composées de mélange interpénétré P3HT:PCBM semble donc être liée à cette absence de recombinaison. De plus, on constate qu'il n'a pas été nécessaire d'inclure la perte des excitons par non dissociation pour obtenir des valeurs égales du photocourant modélisé et expérimental ce qui implique que le rendement quantique interne ($\eta_{QI} = n_{exc} \eta_{diff} \eta_{TC} \eta_{CC}$) est proche de 100%. Ces résultats confirment que la morphologie des couches de mélanges interpénétrés P3HT:PCBM réalisées pour cette étude est optimisée.

3.4 Modélisations optiques et électriques

D'après les mesures expérimentales, le J_{cc} des cellules photovoltaïques composées d'une couche de P3HT:PCBM est plus élevé pour les épaisseurs supérieures à 220 nm que pour les épaisseurs de 75 nm ce qui implique que le rendement de conversion devrait être meilleur pour des épaisseurs de 220 nm. Cependant les mesures expérimentales des autres paramètres (tableau 3.7) montrent que si la V_{co} est quasi constante, le facteur de forme (FF) décroît avec l'augmentation des épaisseurs de couches de P3HT:PCBM supérieures à 160 nm. Ce qui explique pourquoi le rendement de conversion externe (η_{QE}), qui dépend de J_{cc} et du facteur de forme (FF), n'est pas meilleur pour les épaisseurs de P3HT:PCBM supérieures à 160 nm.

La courbe modélisée de la figure 3.34 nous permet aussi d'estimer à 11 mA.cm^{-2} le J_{cc} idéal (sans recombinaisons de charges électriques) d'une cellule composée d'une couche de P3HT:PCBM de 220 nm. En supposant que les valeurs du facteur de forme (FF) et de la V_{co} sont les mêmes que celles de la cellule composée d'une couche de P3HT:PCBM de 75 nm d'épaisseur, le rendement de conversion externe (η_{QE}) d'une cellule composée d'une couche de 220 nm d'épaisseur devrait être de 3,8%.

Pour vérifier si la variation expérimentale de J_{cc} de la figure 3.34 était liée aux conditions de préparation de la couche de P3HT:PCBM nous avons comparé les résultats de nos modélisations avec les résultats expérimentaux de Li [18] et al. qui ont également mesuré la variation du courant de court-circuit (J_{cc}) en fonction de l'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM. Le courant de court-circuit expérimental (J_{cc}) de Li [18] est comparé à nos modélisations en figure 3.35 pour des épaisseurs de mélanges interpénétrés variant de 35 à 155 nm.

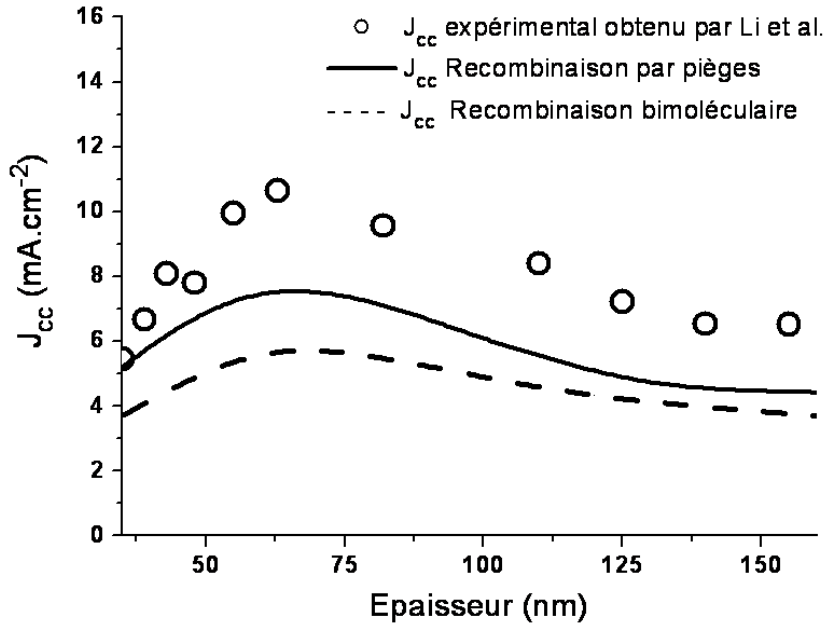


FIGURE 3.35: Comparaison de J_{cc} modélisée et expérimental en fonction de l'épaisseur de P3HT:PCBM pour une recombinaison par pièges des trous ($\tau_p = 1,5 \mu s$) et de type bimoléculaire ($K = 1.10^{-13} m^3.s^{-1}$)

On remarque que le courant de court circuit maximal est aussi obtenu pour une épaisseur voisine de 70 nm mais sa valeur, égale à 11 mA.cm^{-2} , est plus élevée. De plus, au lieu d'augmenter par passage de paliers comme dans la courbe précédente le courant de court-circuit décroît de plus de 40 % de sa valeur maximale pour les épaisseurs supérieures à 100 nm. En supposant que les constantes optiques (n et k) du mélange interpénétré réalisé dans l'étude de Li et al. [18] sont identiques à celles de notre étude, nous avons ajusté les paramètres τ et K dans le but de modéliser cette décroissance. Les courbes modélisées sont présentées en figure 3.35 avec prise en compte de la recombinaison par pièges des trous ($\tau_p = 1,5 \mu s$) et avec prise en compte de la recombinaison de type bimoléculaire ($K = 1.10^{-13} \text{ m}^3.s^{-1}$). La courbe la plus proche de celle de l'étude de Li [18] est obtenue par prise en compte de la recombinaison par pièges avec une durée de vie moyenne des trous égale à $1,5 \mu s$ ($\tau_n > 1,5 \mu s$). On suppose que la durée de vie des charges électriques est constante sur toute la gamme de variation des épaisseurs). On obtient ainsi une décroissance similaire à celle de Li [18] mais avec un écart constant de quelques mA.cm^{-2} dès le début de la courbe pour les faibles épaisseurs. Même si on ne peut pas exclure une variation des propriétés optiques pour les épaisseurs de plus de 100 nm, on attribuera quand même la majeure partie de la diminution de J_{cc} , présentée par Li et al. [18], aux pertes par recombinaisons de charges.

Conclusion

En résumé, nous avons modélisé deux types de comportements : l'un avec une augmentation de J_{cc} avec l'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM et l'autre avec une diminution de ce courant après le passage par une valeur maximale égale à 11 mA.cm^{-2} . Cette comparaison montre que les propriétés électriques de la couche de P3HT:PCBM peut avoir des conséquences dramatiques sur le photocourant expérimental.

Cette étude montre aussi que la variation du courant de court circuit (J_{cc}) en fonction de l'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM peut être prédite en prenant en compte les champs optiques dans les couches minces constituant les cellules.

3.4.2 Influence du ratio massique dans les cellules pentacène : pérylène sur la densité de courant de court circuit (J_{cc})

Objectifs

Cette étude a été réalisée en collaboration avec A. Pandey, chercheur au sein de l'équipe de J-M Nunzi au laboratoire POMA de l'Université d'Angers. Elle concerne des cellules photovoltaïques composées de couches de mélange interpénétré de pentacène et d'un dérivé du pérylène le ($PTCDI - C_{13}H_{27}$). L'objectif de ce travail était d'évaluer le potentiel de ces mélanges et d'identifier les phénomènes limitant les rendements de ces dispositifs [19, 20]. Le pentacène et le pérylène ($PTCDI - C_{13}H_{27}$) se caractérisent par des mobilités de charges électriques élevées et un large spectre d'absorption (voir les figures 3.5 et

3.4 Modélisations optiques et électriques

3.10). Nous avons modélisé les propriétés optiques et électriques des cellules en fonction du rapport massique entre le pentacène et le pérylène dans les cellules photovoltaïques organiques. L'objectif de cette étude est de déterminer si les différences de J_{cc} en fonction du rapport massique entre le pentacène et le pérylène sont causées par les propriétés optiques.

Procédure expérimentale

Des couches de pentacène et de pérylène et de mélanges pentacène/pérylène (avec 3 ratios massiques différents) ont été réalisées par A. Pandey et ont été mesurées par ellipsométrie spectroscopique.

Les cellules sont composées d'une couche de 40 nm de PEDOT:PSS déposée sur une couche d'ITO de 150 nm et de résistivité égale à $15 \Omega.cm^2$. Les couches de PEDOT:PSS sont placées dans une étuve à 120 °C pendant une heure sous vide primaire puis transférées dans une boîte à gant (sous argon) pour l'évaporation des mélanges pentacène:perylène et de la cathode d'aluminium. Le pentacène et le *PTCDI* – $C_{13}H_{27}$, de pureté maximale, sont fournis par la société Aldrich et sont utilisés sans purification préalable. Le dépôt des couches de mélanges interpénétrés est réalisé par coévaporation du pentacène et du pérylène sous une pression de 5.10^{-7} bar. Au final, l'empilement des cellules réalisées est le suivant : Verre / ITO(150 nm) / PEDOT(40 nm) / pentacène:*PTCDI* – $C_{13}H_{27}$ (90 nm) / Ag(60 nm). Pour comparer avec les mélanges interpénétrés, nous avons aussi réalisé une cellule bicouche pentacène(45 nm)/*PTCDI* – $C_{13}H_{27}$ (45 nm).

Les mesures expérimentales des paramètres photovoltaïques sous $80 mW.cm^{-2}$ des différentes cellules sont présentées dans le tableau 3.8. A titre de comparaison, la cellule bicouche dont l'empilement est : Verre / ITO(150 nm) / PEDOT(40 nm) / pentacène(45 nm):*PTCDI* – $C_{13}H_{27}$ (45 nm) / Ag(60 nm) a aussi été caractérisée.

Proportion massique (%)	$J_{cc}(mA.cm^{-2})$	V_{oc} (V)	FF (%)	$\eta(\%)$
1:1	1,2	0,22	41	0,12
2:1	3,6	0,42	54	1
3:1	8,6	0,44	44	2
Bicouche	5	0,40	64	1,6

TABLE 3.8: Paramètres de la caractéristique $I(V)$ de cellules photovoltaïques composées de mélanges interpénétrés pentacène:perylène (1:1 , 2:1 et 3:1) et d'un bicouche pentacène/pérylène (mesures sous $80 mW.cm^{-2}$).

On constate que le courant de court-circuit augmente avec la proportion massique de pentacène et que la V_{co} est en moyenne égale à 0,42 V à l'exception du blend 1:1 (0,22 V). Le facteur de forme (FF) varie de 41 % pour le blend 1:1 à 64 % pour le bicouche. Des

essais avec une proportion massique de pentacène supérieure à 3:1 ont donné des résultats similaires au mélange 3:1.

En raison de la complémentarité du spectre d'absorption de ces deux matériaux, l'absorption spectrale des mélanges pentacène et $PTCDI - C_{13}H_{27}$ s'étend de 400 à 700 nm. A titre de comparaison, le spectre d'absorption des mélanges P3HT et PCBM s'étend de 300 à 600 nm mais avec une partie entre 300 et 400 nm où l'énergie du spectre solaire est faible. Notons que les mesures expérimentales montrent que le rendement de conversion des cellules composées de mélange pentacène: $PTCDI - C_{13}H_{27}$ ($< 2\%$) est plus faible que celui des cellules composées de mélange P3HT:PCBM ($\approx 5\%$) et ce malgré un spectre d'absorption plus favorable pour le couple pentacène: $PTCDI - C_{13}H_{27}$.

Résultats

Les constantes optiques des mélanges interpénétrés ont été mesurées sur des couches de pentacène: $PTCDI - C_{13}H_{27}$ déposées sur des substrats en verre. Les constantes optiques du pentacène pur et du pérylène pur sont données en figure 3.36. On observe 3 pics caractéristiques sur le spectre des coefficients d'extinction du $PTCDI - C_{13}H_{27}$: le premier à 455 nm, le second pic à 530 nm et le troisième à 565 nm, au final le $PTCDI - C_{13}H_{27}$ est absorbant de 400 à 600 nm. De même sur le spectre du coefficient d'extinction du pentacène, on observe également 3 pics: le premier à 550 nm avec un épaulement à 510 nm, un second à 610 nm et un troisième à 645 nm.

Les constantes optiques des mélanges interpénétrés pour les proportions massiques de pentacène 1:1 , 2:1 et 3:1 sont présentées en figure 3.37 pour des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 700 nm. On note un large pic d'absorption entre 455 et 510 nm, un pic à 530 nm et un pic à 565 nm qui sont caractéristiques du $PTCDI - C_{13}H_{27}$ et un pic à 670 nm. En comparant les spectres d'absorption des mélanges pentacène: $PTCDI - C_{13}H_{27}$ avec ceux du pentacène et du $PTCDI - C_{13}H_{27}$ purs, on en déduit que le spectre des mélanges interpénétrés est divisé en deux parties : l'une entre 450 et 620 nm correspondant au $PTCDI - C_{13}H_{27}$ et l'autre entre 550 et 700 nm correspondant au pentacène. Cependant on constate que la relation entre les constantes optiques du mélange interpénétré et la proportion massique de ses constituants n'est pas linéaire [2].

De plus, le coefficient d'extinction k des blends est en corrélation avec la proportion massique, car le coefficient d'extinction entre 400 et 600 nm, domaine du spectre où le $PTCDI - C_{13}H_{27}$ absorbe majoritairement, est plus élevé dans le blend 1:1 composé de 50 % de pentacène. De même le coefficient d'extinction k entre 600 et 680 nm est plus élevé dans le blend 3:1 et 2:1 qui contient plus de pentacène que le mélange 1:1 .

La modélisation des propriétés optiques et électriques des cellules photovoltaïques composées de couches de mélange de pentacène et de $PTCDI - C_{13}H_{27}$ a été réalisée à partir des constantes optiques. Dans notre modèle nous considérons que les mobilités des trous dans le pentacène et des électrons dans le $PTCDI - C_{13}H_{27}$ sont respectivement de $2.10^{-6} m^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $9.10^{-7} m^2.V^{-1}.s^{-1}$ à 300 K [21].

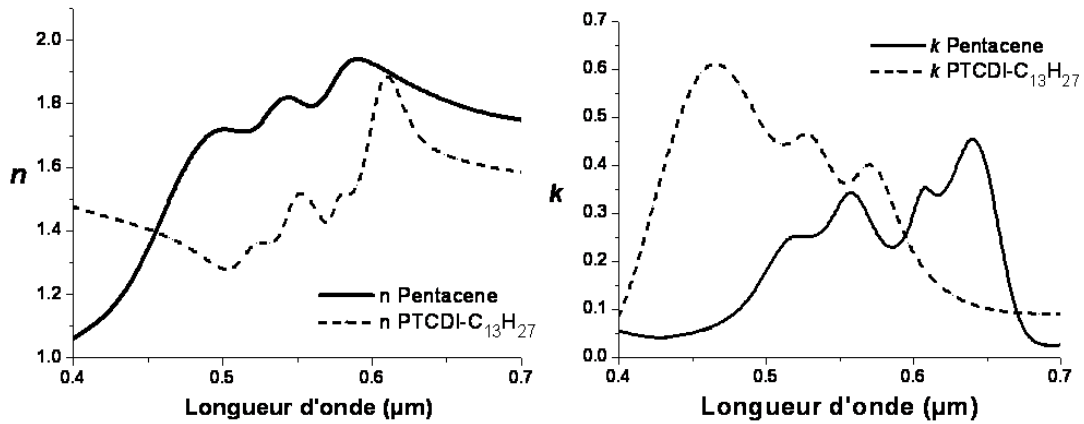


FIGURE 3.36: Indices de réfraction (n) à gauche et coefficient d'extinction à droite (k) des mono couches de pentacène et de pérylène ($PTCDI - C_{13}H_{27}$)

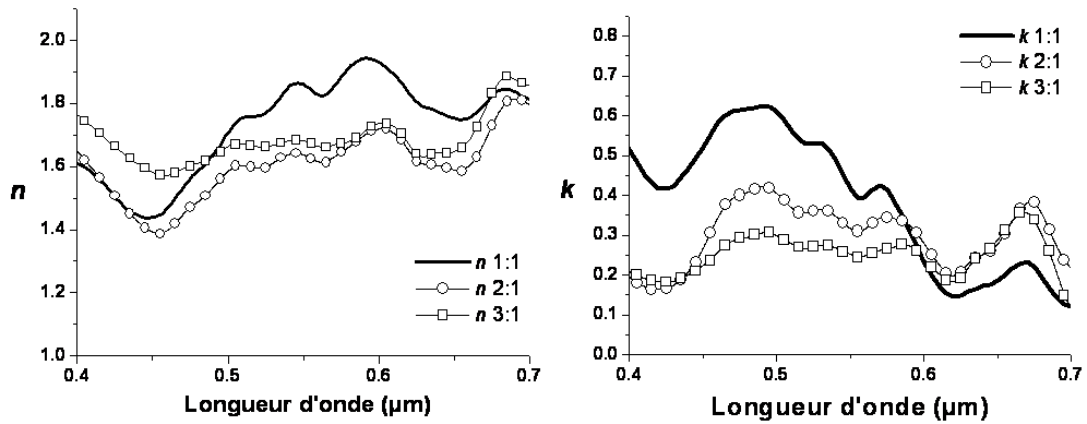


FIGURE 3.37: Indices de réfraction (n) à gauche et coefficient d'extinction à droite (k) des couches de mélange pentacène et pérylène ($PTCDI - C_{13}H_{27}$) pour différentes proportions massiques de pentacène

La figure 3.38 représente la variation du module du champ électromagnétique en fonction de la profondeur de la cellule pour une longueur d'onde de 580 nm. A cette longueur d'onde, les deux matériaux contribuent à l'absorption pour les trois proportions massiques. On observe la modulation du champ électromagnétique causée par les interférences optiques et la modification de la position du maximum du champ située dans la couche de pentacène: $PTCDI - C_{13}H_{27}$ (90 nm) proche de l'interface PEDOT/ Blend. Dans le blend, l'aire comprise sous la courbe est maximale pour la proportion 3:1. Cependant cette aire ne peut être considérée comme étant proportionnelle à l'énergie dissipée puisque l'énergie dissipée dépend de $|E|^2$ mais aussi de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'extinction (k) qui diffèrent selon la proportion massique de pentacène. Par conséquent nous avons étudié la répartition spectrale de l'énergie dissipée dans les différentes couches des cellules.

La répartition de l'énergie dissipée Q dans les différentes couches de la cellule est

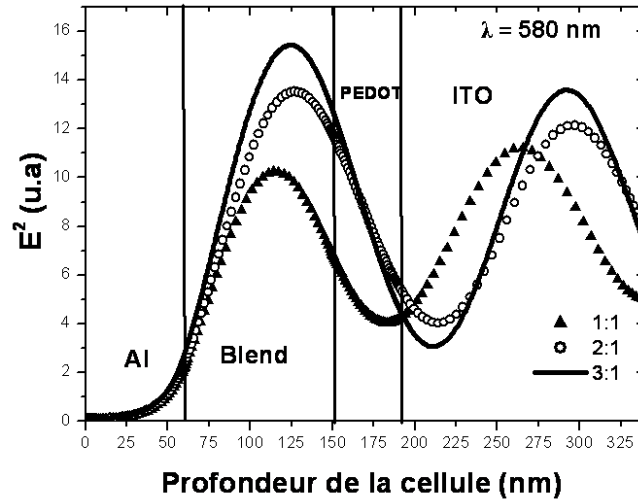


FIGURE 3.38: Profil du module du champ électromagnétique à 580 nm en fonction de la profondeur de la cellule et de la proportion massique de pentacène

représentée en figure 3.39 pour les trois proportions massiques de pentacène et pour la cellule bicouche. Cette répartition n'est représentée qu'entre 400 à 730 nm car l'absorption des couches de mélange de pentacène et de $PTCDI - C_{13}H_{27}$ est nulle en dehors de ce domaine de longueurs d'ondes (voir figure 3.37). La transmission étant nulle, l'énergie incidente réfléchiée par la cellule est en moyenne de 10 % et l'énergie dissipée dans la couche de pentacène: $PTCDI - C_{13}H_{27}$ est en moyenne de 80 % quelle que soit la proportion massique de pentacène.

Par ailleurs, on remarque également une répartition similaire selon la proportion massique pour :

- l'absorption de l'ITO qui est en moyenne de 15%
- la réflexion de l'énergie incidente par la cellule de 400 et 700 nm qui est en moyenne de 10%
- l'absorption moyenne du PEDOT:PSS entre 450 et 550 nm qui varie de 3 à 6 %

Les différences principales entre les blends 1:1 , 2:1 et 3:1 sont observées aux longueurs d'onde d'absorption maximale du pentacène soit entre 600 et 650 nm et du $PTCDI - C_{13}H_{27}$ soit entre 455 et 510 nm.

L'énergie dissipée dans chaque couche de pentacène: $PTCDI - C_{13}H_{27}$ entre 400 et 700 nm est donnée dans le tableau 3.9.

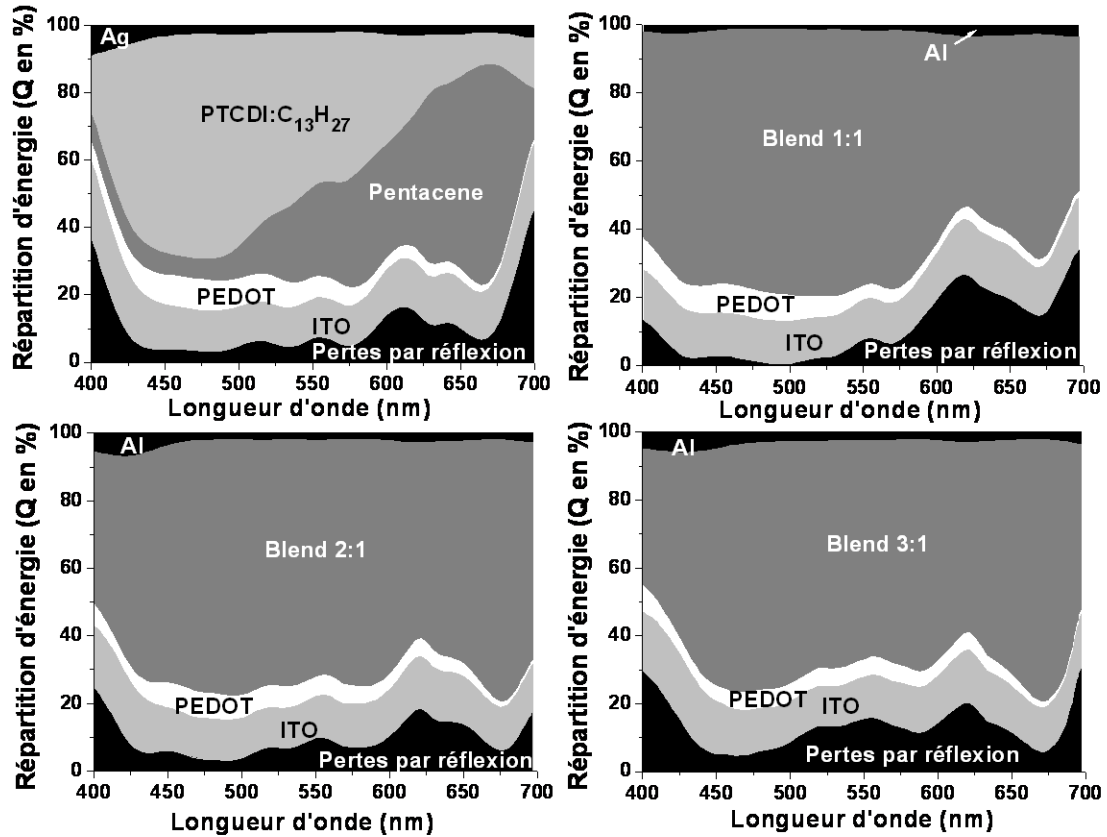


FIGURE 3.39: Répartition spectrale de l'énergie incidente en % dans la cellule bicouche et dans les cellules à base de mélanges pentacène:PTCDI – $C_{13}H_{27}$. (90 nm)

Proportion massique (%)	Energie dissipée Q en $W.m^{-2}$
1:1	288
2:1	304
3:1	285
Bicouche	312

TABLE 3.9: Énergie dissipée dans les couches photoactives des cellules en fonction du rapport massique de pentacène et de PTCDI – $C_{13}H_{27}$

Les valeurs calculées de Q dans chaque couche de pentacène:PTCDI– $C_{13}H_{27}$ prennent en compte les interférences optiques et ne peuvent pas être prédites simplement à partir des spectres d'absorption des mélanges interpénétrés. L'énergie totale absorbée dans le bicouche est de $312 W.m^{-2}$ (133 dans le pentacène et 179 dans le PTCDI – $C_{13}H_{27}$).

Au final, on constate que l'énergie dissipée sur tout le spectre visible est la même à 5% près ($\approx 290 W.m^{-2}$) dans toutes les structures quel que soit le rapport massique de pentacène. Par conséquent l'énergie dissipée et les répartitions des champs optiques ne

peuvent expliquer les variations expérimentales des densités de courant de court-circuit.

Pour évaluer les pertes de ces cellules, égales au nombre de photons absorbés sur le nombre de charges électriques collectées aux électrodes, on calcule le pourcentage de pertes $L(\%)$:

$$L(\%) = \left(1 - \frac{J_{cc}^{exp}}{J_{cc}^{mod}}\right) \times 100 \quad (3.14)$$

où J_{cc}^{exp} est la densité de courant de court circuit expérimental et J_{cc}^{mod} est la densité de courant de court circuit modélisée avec le modèle développé dans le chapitre 2 et dans lequel les recombinaisons de charges sont négligées.

Les valeurs des pertes en fonction de la proportion massique sont données dans le tableau 3.10. On constate que les pertes sont moins élevées dans le mélange interpénétré 3:1. Les recombinaisons élevées de charges dans le mélange interpénétré 1:1 ou 2:1 peuvent être attribuées aux recombinaisons des excitons ou des charges électriques. Ces pertes peuvent être minimisées en optimisant la morphologie des couches du mélange interpénétré.

On remarque aussi que le photocourant maximal modélisé est de $13,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ (pour une proportion massique 2:1) soit 20 % plus élevé que le photocourant modélisé sans recombinaisons de charges dans les cellules photovoltaïques composées de P3HT:PCBM ($\approx 11 \text{ mA.cm}^{-2}$). Ces $13,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ montrent le potentiel élevé des cellules photovoltaïques composées de pentacène:PTCDI – $C_{13}H_{27}$ du point de vue optique.

Proportion massique (%)	J_{cc} expérimental (mA.cm^{-2})	J_{cc} modélisé (mA.cm^{-2})	Pertes (%)
1:1	1,2	12,6	90
2:1	3,6	13,3	73
3:1	8,6	12,5	31

TABLE 3.10: Pertes en (%) en fonction de rapport massique de pentacène et de PTCDI – $C_{13}H_{27}$

Conclusion

En conclusion, nous avons présenté une méthode d'évaluation du potentiel du rendement d'absorption η_A de cellules composées d'un mélange de pentacène et de PTCDI – $C_{13}H_{27}$. Nous avons étudié l'influence entre le rapport massique de pentacène et de PTCDI – $C_{13}H_{27}$.

Expérimentalement, le rapport massique 3:1 donne le meilleur courant de court circuit. Après modélisation des propriétés optiques on constate que l'énergie dissipée (Q) dans la couche photoactive est la même quel que soit le rapport massique entre le pentacène et le PTCDI – $C_{13}H_{27}$ alors que les spectres des constantes optiques n et k ne sont pas les mêmes. La différence de J_{cc} selon le rapport massique de pentacène ne s'explique donc

pas par les différences de propriétés optiques (η_A) mais par les différences de rendement quantique interne (η_{QI}) qui incluent l'efficacité de la diffusion et de la dissociation des excitons (η_{TC}) et du transport des charges (η_{cc}).

3.4.3 Modélisation de cellules bicouches CuPc/C60.

Introduction

Dans cette partie nous allons étudier des cellules composées d'une couche de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d'une couche de C60. Le meilleur rendement de conversion externe (η_{QE}) d'une cellule bicouche CuPc/C60 est de 3,2 % [22]. Ce rendement a été obtenu par le groupe de recherche de Forrest de l'université de Princeton.

L'équipe de recherche du laboratoire XLIM de Limoges a récemment mené une étude sur l'influence de la rugosité de la couche d'ITO qui dépend de la méthode de dépôt [23]. Cette étude a montré que le dépôt de l'anode d'ITO par pulvérisation ionique permet de réduire l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS et d'augmenter le rendement de conversion externe (η_{QE}). L'objectif de cette étude est de déterminer si le gain de photocourant de la cellule bicouche CuPc:C60 est lié uniquement à la diminution de l'épaisseur de PEDOT:PSS ou à l'amélioration des propriétés électriques de l'ITO déposé par pulvérisation ionique par rapport à l'ITO commercial. Pour réaliser cette étude il est nécessaire de connaître la largeur de la zone d'absorption utile (ZAU) qui dépend des longueurs de diffusion des excitons (L_{diff}) dans la couche de CuPc et de C60.

Nous allons voir que la largeur de la ZAU a beaucoup d'influence sur la valeur du photocourant modélisé. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous calculons les longueurs de diffusion des excitons (L_{diff}) en comparant le η_{QE} modélisé avec le η_{QE} expérimental. Puis, grâce à ces valeurs, nous montrerons l'influence de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS sur la valeur du courant de court circuit (J_{cc}).

Procédure expérimentale

Les cellules photovoltaïques ont été réalisées au laboratoire XLIM de Limoges. Les couches d'ITO sont déposées sur des substrats en verre par la technique de pulvérisation ionique. La couche de PEDOT:PSS est déposée par spin coating. Les couches de phtalocyanine de cuivre (99,5% de pureté) proviennent de la société Aldrich et le fullérène C60 (99,8% de pureté) est fourni par MER Corp.(USA). Le dépôt successif de la couche de CuPc et de C60 est réalisé par évaporation thermique (effet joule) à des vitesses de 0,08 et 0,01 $nm.s^{-1}$ respectivement.

La couche de bathocuproïne (BCP) de 2,5 nm d'épaisseur, fournie par Aldrich, est déposée par évaporation juste avant la cathode d'aluminium. Ces produits sont déposés sans purification préalable. La surface finale des cellules est de 0,25 cm^2 . Les caractéristiques I(V) ont été réalisées avec un Keithley SMU2400 sous obscurité et sous un spectre solaire incident de 94 $mW.cm^{-2}$ (simulateur solaire 575 PV). Les spectres des rendements

quantiques externes de la cellule photovoltaïque ont été mesurés à l'aide d'une lampe halogène de 250 W.

La structure des cellules caractérisées est la suivante : ITO / PEDOT:PSS / CuPc / C60 / BCP / Al (figure 3.40).

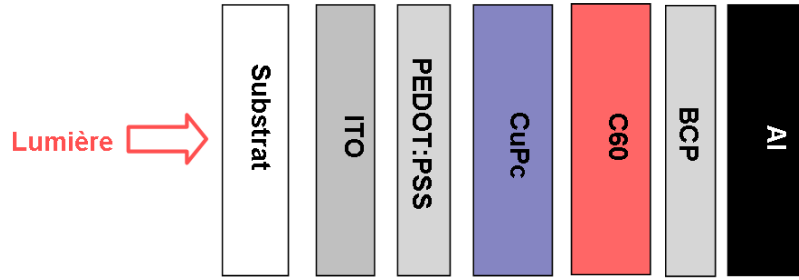


FIGURE 3.40: Schéma de l'empilement d'une cellule ITO/PEDOT:PSS / CuPc/C60/BCP/Al

Longueur de diffusion des excitons

Bien que les longueurs de diffusion (L_{diff}) des excitons dans les semi-conducteurs organiques soient estimées à une dizaine de nanomètres [2], des valeurs plus élevées ont été reportées et l'estimation des longueurs de diffusion des excitons dans chaque matériau photoactif est nécessaire pour une modélisation complète du comportement optique et électrique des cellules photovoltaïques [3]. Cette partie a pour objectif de déterminer précisément l'épaisseur des couches organiques photoactives qui contribue à la génération de photocourant et par conséquent de déterminer les longueurs de diffusion des excitons (L_{diff}) dans les couches de CuPc et de C60.

La structure de base des cellules étudiées est la suivante : Verre / ITO(100 nm) / PEDOT(70 nm) / CuPc (30 nm)/C60(50 nm) / Al(100 nm). Comme décrit dans le chapitre 2, nous ajustons la valeur de la longueur de diffusion des excitons dans le but d'obtenir la valeur modélisée du rendement quantique externe (η_{QE}^{mod}) égale au rendement quantique externe expérimental (η_{QE}^{exp}). Comme le spectre de η_{QE}^{exp} atteint une première valeur significative à partir de 500 nm puis atteint sa valeur maximale à 620 nm, ces deux longueurs d'onde seront choisies pour l'ajustement de (η_{QE}^{mod}) sur (η_{QE}^{exp}). Les valeurs expérimentales de η_{QE}^{exp} choisies pour l'ajustement sont les suivantes (voir figure 3.41).

- 13% à 500 nm
- 41% à 620 nm

Après résolution de l'équation de diffusion des excitons nous obtenons des longueurs de diffusion des excitons de 37 nm dans le CuPc et de 19 nm dans le C60 (voir tableau 3.11).

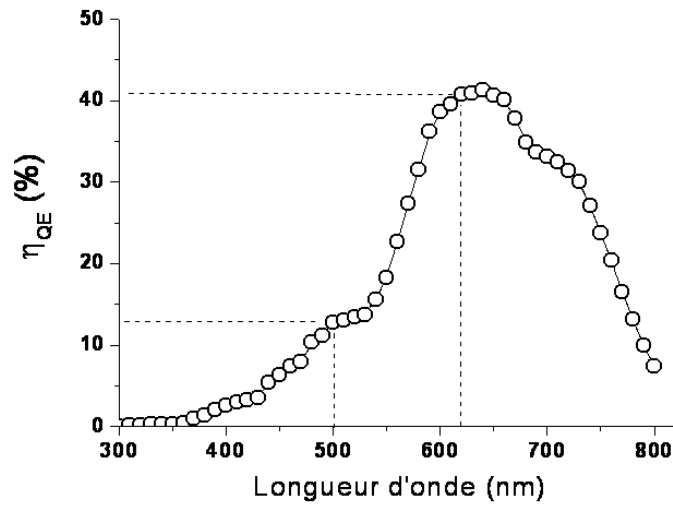


FIGURE 3.41: Spectre de rendement quantique externe montrant les deux valeurs expérimentales à 500 et 620 nm pour la cellule: ITO (100nm) / PEDOT:PSS (70 nm) / CuPc (30 nm) / C60 (50 nm) / BCP (5 nm) / Al.

Matériaux	Longueur de diffusion des excitons (L_{diff} en nm)
CuPc	37
C60	19

TABLE 3.11: Longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) calculées avec la méthode décrite dans le chapitre 2.

La valeur du produit de la densité d'excitons après diffusion par le coefficient de diffusion soit $\rho \times D$ en fonction de la profondeur de la cellule, est présentée en figure 3.42(b) pour deux longueurs d'onde différentes : l'une à 500 nm et l'autre à 620 nm. Le produit $\rho \times D$ est plus élevé dans le C60 à 500 nm car le C60 est plus absorbant que le CuPc à cette longueur d'onde. A l'inverse, le produit $\rho \times D$ est plus élevé dans le CuPc à 620 nm car le CuPc est plus absorbant que le C60 à cette longueur d'onde. Pour visualiser l'évolution de la densité d'excitons après diffusion, nous avons aussi représenté la valeur du taux d'absorption des photons (G) (supposé égal au taux de génération des excitons avant diffusion comme on suppose que $\eta_{exc}=100$ %) sur la figure 3.42(a).

En réalité il existe aussi dans les bicouches des pertes par recombinaison de charges lors de l'étape de transport de charges, ce qui implique que les pertes causées par la non dissociation des excitons sont surestimées et donc que les longueurs de diffusion calculées dans cette étude sont légèrement sous estimées.

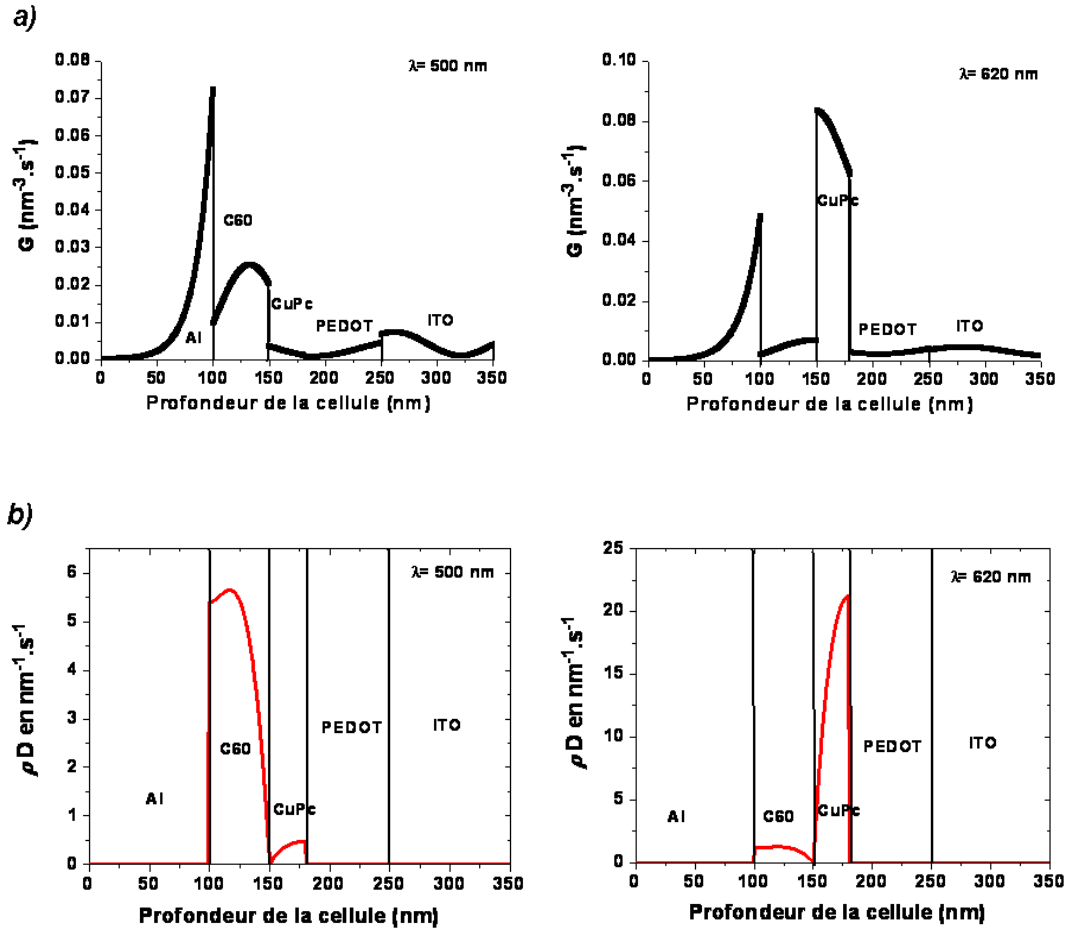


FIGURE 3.42: Taux de génération des excitons (G) et produit de la densité d'excitons par le coefficient de diffusion ($\rho \times D$) en fonction de la profondeur de la cellule : ITO (100 nm) / PEDOT:PSS (70 nm) / CuPc(30 nm)/C60(50 nm)/BCP(5 nm)/Al (100 nm) et pour deux longueurs d'onde : 500 et 620 nm

Influence de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS sur la valeur du photocourant

Pour savoir si la forme du champ électromagnétique varie avec l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS nous avons comparé le profil de $|E|^2$ pour 20 et 100 nm d'épaisseur de PEDOT:PSS à 500 et 610 nm de longueur d'onde. La modulation de $|E|^2$ est représentée en figure 3.43. On peut noter que l'intensité du champ électromagnétique atteint un maximum près de l'interface CuPc/C60 puis décroît progressivement jusqu'à devenir nul dans la couche d'aluminium.

3.4 Modélisations optiques et électriques

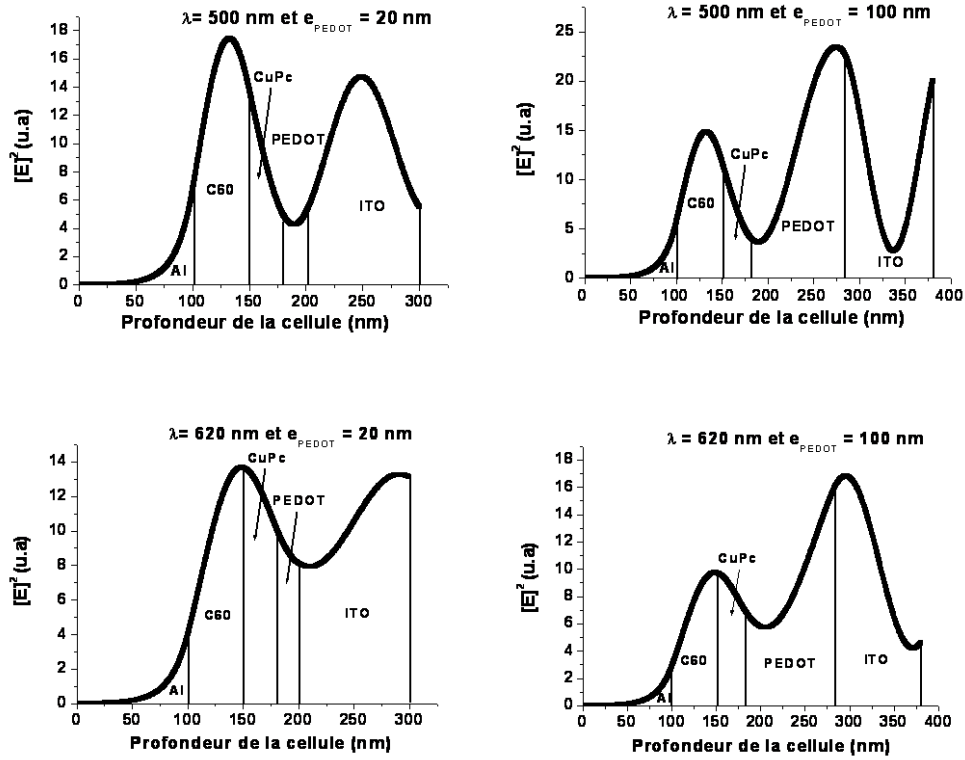


FIGURE 3.43: Profil de $|E|^2$ en fonction de la profondeur à 500 nm (haut) et à 620 nm (bas) et pour 20 nm de PEDOT:PSS (gauche) et 100 nm de PEDOT:PSS (droite)

On constate aussi que le profil de $|E|^2$ en fonction de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS varie sensiblement même si les valeurs de $|E|^2$ proche de l'interface CuPc/C60 sont proches. En conclusion cette modélisation de $|E|^2$ montre l'effet de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS sur le profil du champ électromagnétique dans la cellule.

Nous allons maintenant étudier l'influence de l'épaisseur de PEDOT:PSS sur la variation de photocourant des cellules bicouches composées de CuPc/C60. En utilisant les longueurs de diffusion des excitons calculées précédemment, on peut modéliser la variation du photocourant en fonction de l'épaisseur du PEDOT:PSS. Par conséquent, ce calcul prend en compte les champs optiques et la diffusion des excitons. La figure 3.44 compare la variation des photocourants, modélisé et expérimental, en fonction de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS pour une structure : ITO (100 nm) / PEDOT:PSS (70 nm) / CuPc(30 nm) / C60(50 nm) / BCP(5 nm) / Al(100 nm).

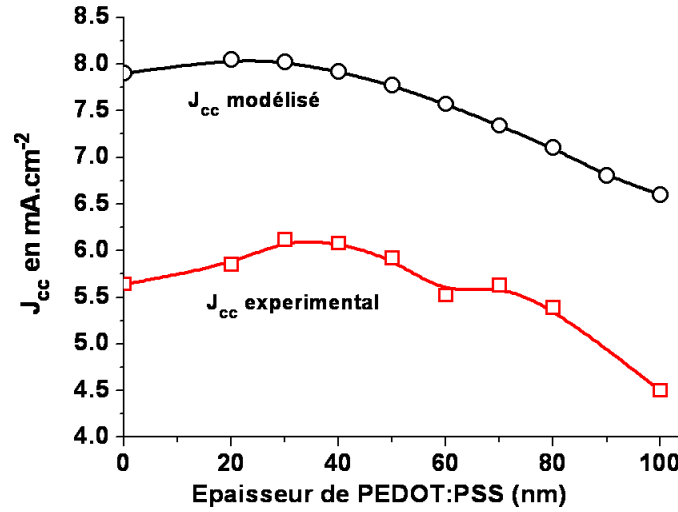


FIGURE 3.44: Comparaison de la variation de la densité de courant de court-circuit expérimentale et modélisée en fonction de l'épaisseur de PEDOT:PSS avec $L_{diff}^{CuPc} = 37\text{nm}$ et $L_{diff}^{C60} = 19\text{nm}$. Les cellules ne possèdent pas de couche de BCP alors que les longueurs de diffusion des excitons dans la cellule modélisée sont calculées à partir des mesures spectrales expérimentales de η_{QE} d'une cellule comprenant une couche de 5 nm de BCP.

Il est important de noter que les cellules réalisées pour l'étude de J_{cc} en fonction de l'épaisseur de PEDOT:PSS ne possèdent pas de couche de BCP alors que les longueurs de diffusion des excitons dans la cellule modélisée sont calculées à partir des mesures spectrales expérimentales de η_{QE} d'une cellule comprenant une couche de 5 nm de BCP. La différence de valeurs de J_{cc} entre la courbe modélisée et expérimentale peut donc traduire l'effet de la couche de BCP. Plusieurs études ont montré que l'inclusion d'une couche bloqueuse d'excitons comme la BCP ou le LiF permettait d'obtenir des gains de quelques mA.cm^{-2} ce qui peut expliquer l'écart moyen de 2 mA.cm^{-2} entre la courbe modélisée et la courbe expérimentale. A titre de vérification, une mesure de $7,69 \text{ mA.cm}^{-2}$ a été réalisée sur une cellule comprenant une couche de BCP de 5 nm et une couche de PEDOT:PSS de 70 nm, ce qui correspond à la courbe modélisée pour $e_{pedot} = 70 \text{ nm}$. Pour éviter cet écart nous aurions dû réaliser l'étude expérimentale de la variation du photocourant en fonction de l'épaisseur de PEDOT:PSS et la mesure du spectre de rendement quantique externe sur des cellules constituées du même empilement, c'est à dire sans ou avec la même épaisseur de la couche de BCP.

Au final, on remarque sur la figure 3.44, que les allures de la courbe expérimentale et de la courbe modélisée de J_{cc} en fonction de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS sont similaires. Les courbes, expérimentale et simulée, ont la même évolution avec le passage par un maximum pour une épaisseur de la couche PEDOT:PSS comprise entre 20 et 30 nm, suivi par une diminution continue. On note cependant que le maximum de J_{cc} est atteint pour une épaisseur de PEDOT:PSS de 30 nm sur la courbe expérimentale et pour une épaisseur de 20 nm sur la courbe modélisée. Notons que cette évolution ne serait pas

3.4 Modélisations optiques et électriques

la même si l'on avait considéré une largeur de la zone d'absorption utile (ZAU) différente de $37 + 59 = 58$ nm, c'est à dire si on avait modifié les longueurs de diffusion des excitons.

De plus, en incluant 25 % de pertes de conversion de photons en excitons on obtient des variations très proches de la densité de courant de court-circuit (voir figure 3.45). On peut en conclure que la couche de BCP permet de réduire les pertes de conversion de photons en excitons de 25 % ce qui est équivalent à augmenter le rendement quantique interne (η_{QI}) de 25 %.

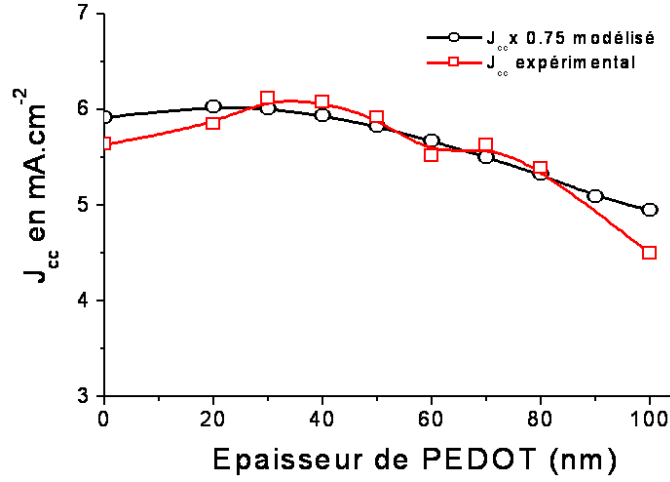


FIGURE 3.45: Comparaison entre la variation de la densité de courant de court-circuit expérimentale et modélisée en fonction de l'épaisseur de PEDOT:PSS avec $L_{diff}^{CuPc} = 37$ nm et $L_{diff}^{C60} = 19$ nm. La densité de courant modélisée J_{cc}^{mod} inclut une perte de 25 % du rendement de conversion des photons en excitons.

Conclusion

Nous avons montré qu'en prenant en compte la répartition des champs optiques et la diffusion des excitons, il est possible de prédire la variation expérimentale du courant de court-circuit J_{cc} d'une cellule bicouche CuPc/C60. De plus la comparaison des mesures expérimentales avec les modélisations permet de calculer la valeur de la longueur de diffusion des excitons dans le CuPc et le C60. Nous avons obtenu une longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) de 19 nm dans le C60 et de 37 nm dans le CuPc.

La variation du courant de court circuit (J_{cc}) en fonction de l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS a été modélisée et comparée avec les valeurs expérimentales. Ces calculs montrent que l'épaisseur de PEDOT:PSS doit être optimisée autour de 30 nm pour obtenir le maximum de photocourant dans la zone d'absorption utile (ZAU).

Enfin la comparaison des mesures de courant de court-circuit (J_{cc}) d'une cellule sans couche de BCP avec une cellule modélisée comprenant une couche de BCP de 5 nm nous a permis d'évaluer à 25 % le gain du rendement quantique externe (η_{QE}) dû à l'effet de

la couche de BCP.

3.5 Conclusion sur les modélisations

En conclusion, nous avons montré à travers trois exemples, qu'en couplant les modélisations optiques et électriques il est possible de caractériser précisément l'efficacité de l'étape de dissociation des excitons ou l'efficacité de l'étape de recombinaisons des charges électriques.

Dans le cas des cellules composées d'une couche de mélange interpénétré de P3HT:PCBM nous avons étudié la variation du courant de court circuit (J_{cc}) en fonction de l'épaisseur de la couche de P3HT:PCBM, ce qui nous a permis de mettre en évidence deux types de comportements l'un sans recombinaisons de charges (figure 3.34) et l'autre avec recombinaison de charges (figure 3.35). Des calculs incluant des pertes de charges par recombinaisons par pièges ou bimoléculaires ont été réalisées pour modéliser ces deux types de comportements. Ces modélisations montrent que dans certains cas il faut inclure les pertes par recombinaisons de charges pour modéliser les variations expérimentales de J_{cc} (figure 3.35).

Une méthode rapide d'évaluation du potentiel de cellules photovoltaïques a donc été réalisée à partir des spectres des constantes optiques n et k . Puis, nous avons comparé le photocourant modélisé et expérimental en fonction du rapport massique entre le pentacène et le $PTCDI - C_{13}H_{27}$ sur des cellules composées d'un mélange interpénétré de pentacène et de $PTCDI - C_{13}H_{27}$. Les résultats montrent que les différences de courant de court-circuit selon le rapport massique entre le pentacène et le $PTCDI - C_{13}H_{27}$ ne proviennent pas des propriétés optiques des matériaux malgré les différences de spectres des constantes optiques n et k .

Enfin, dans une troisième étude, la largeur de la zone d'absorption utile (ZAU) de la cellule bicouche CuPc / C60 a été déterminée. Pour cela les longueurs de diffusion des excitons dans le CuPc et le C60 ont été calculées par comparaison avec les mesures expérimentales. Puis, nous avons calculé la variation du courant de court circuit en fonction de l'épaisseur de PEDOT:PSS en incluant les longueurs de diffusion des excitons calculées précédemment. Au final, la courbe modélisée présente une évolution similaire à la courbe expérimentale avec un maximum pour une épaisseur de 20 à 30 nm de PEDOT:PSS.

Nous signalons que la nature des matériaux photoactifs tels que le bicouche CuPc/C60, le mélange interpénétré pentacène: $PTCDI - C_{13}H_{27}$ ou le mélange interpénétré P3HT:PCBM a été choisi en fonction de l'intérêt de nos partenaires pour ces matériaux.

Bibliographie

- [1] Sopra-sa 26 rue pierre joigneaux 92270 bois-colombes. <http://www.sopra-sa.com>.
- [2] N.-K. Persson, M. Schubert, and O. Inganäs. Optical modelling of a layered photovoltaic device with a polyfluorene derivative/fullerene as the active layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83:169, 2004.
- [3] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.*, 93:3693, 2003.
- [4] S.-B. Rim, R.F. Fink, J.C. Schöneboom, P. Erk, and P. Peumans. Effect of molecular packing on the exciton diffusion length in organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 91:73504, 2007.
- [5] S. Yoo, B. Domercq, and B. Kippelen. Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/ c60 heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.*, 85:5427, 2004.
- [6] F. Monestier, A. K. Pandey, J.-J. Simon, Ph. Torchio, L. Escoubas, and J.-M. Nunzi. Optical modeling of the ultimate efficiency of pentacene: N, n-ditridecylperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide blend solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 102:034512, 2007.
- [7] F. Monestier, J.-J. Simon, Ph. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, S. Bailly, R. De Bettignies, S. Guillerez, and C. Defranoux. Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on p3ht:pcbm blend. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91:405, 2007.
- [8] G. Dennler, H.-J. Prall, R. Koeppe, M. Egginger, R. Autengruber, and N.S. Sariciftci. Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 89:073502, 2006.
- [9] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K.H. Leo, and H. Hoppe. Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers. *Appl. Phys. Lett.*, 86:244102, 2005.
- [10] S.J. Drechsel, B. Maennig, F. Kozlowski, D. Gebeyehu, A. Werner, M. Koch, K. Leo, and M. Pfeiffer. High efficiency organic solar cells based on single or multiple pin structures. *Tin solid films*, 451:515, 2004.
- [11] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, and S.R. Forrest. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.*, 85:5757, 2005.

-
- [12] J. Young, K.K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, and A.J. Heeger. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science*, 317:222, 2007.
 - [13] K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori, and S. Jun. Open circuit voltage of stacked bulk heterojunction organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 88:073514, 2006.
 - [14] J. Gilot, M.M. Wienk, and R.A.J. Janssen. Double and triple junction polymer solar cells processed from solution. *Appl. Phys. Lett.*, 90:143512, 2007.
 - [15] P. Stulik and J. Singh. Optical modelling of a single-junction p-i-n type and tandem structure amorphous silicon solar cells with perfect current matching. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 46:271, 1997.
 - [16] V. D. Mihailetschi, H. X. Xie, B. De Boer, L. J. A. Koster, and P. W. M. Blom. Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Func. Mater.*, 16:699, 2006.
 - [17] H. Hoppe, N. Arnold, N. S. Sariciftci, and D. Meissner. Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 80:105, 2003.
 - [18] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, and Y. Yang. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). *J. Appl. Phys.*, 98:043704, 2006.
 - [19] A. K. Pandey, S. Dabos-Seignon, and J.-M. Nunzi. Pentacene: Pcdi-c13h27 molecular blends efficiently harvest light for solar cell applications. *Appl. Phys. Lett.*, 89:113506, 2006.
 - [20] A. K. Pandey, K. N. N. Unni, and J.-M. Nunzi. Pentacene/perylene co-deposited solar cell. *Thin Solid Films*, 511:529, 2006.
 - [21] K.N.N. Unni, A.K. Pandey, S. Alem, and J.-M. Nunzi. Ambipolar organic field-effect transistor fabricated by co-evaporation of pentacene and n,n'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide. *Chem. Phys. Lett.*, 421:554, 2006.
 - [22] P. Peumans and S. R. Forrest. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/c60 photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 79:126, 2001.
 - [23] B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas, and A. Moliton. Organic planar heterojunction solar cell optimisation with ito obtained by ion beam sputtering. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 36:289, 2007.

Chapitre 4

Premiers travaux sur l'étude des plasmons de surface pour accroître l'absorption dans les cellules photovoltaïques organiques

4.1 Introduction :

Les épaisseurs des couches organiques sont limitées par la longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) dans les bicouches ou par la longueur de conduction des charges (L_{cc}) dans les mélanges interpénétrés. Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que l'optimisation des épaisseurs des couches des cellules photovoltaïques est une méthode efficace pour augmenter l'absorption optique dans la couche photoactive. D'autres méthodes peuvent être utilisées comme le guidage ou le piégeage de la lumière dans les couches photoactives. Ainsi, la nanostructuration dans le plan des couches de la cellule photovoltaïque peut permettre dans certaines conditions d'obtenir du guidage de la lumière dans les couches photoactives [1, 2]. Cette étude fait l'objet de la thèse de David Duché qui est en cours dans l'équipe OPTO-PV du laboratoire IM2NP.

Une autre alternative pour augmenter l'absorption des photons dans la zone d'absorption utile (ZAU) des cellules photovoltaïques organiques consiste à utiliser l'exaltation du champ électromagnétique à l'interface entre un métal et la couche organique. Le principe de cette exaltation repose sur la résonance des électrons du métal à l'interface métal/diélectrique, cette résonance peut être excitée par un faisceau lumineux incident. Les applications qui en découlent sont regroupées sous le terme de plasmonique. Aujourd'hui le développement des nanotechnologies a rendu possible l'intégration de l'effet plasmon dans des applications technologiques variées telles que les circuits photoniques ou les détecteurs chimiques par exemple.

On peut distinguer deux types de plasmons de surface :

- Les plasmons de surface délocalisés dans des couches minces : ils résultent du couplage des électrons de conduction du métal et du champ électromagnétique du rayon incident. En résolvant les équations de Maxwell, on montre qu'une onde électromagnétique peut se propager à l'interface métal diélectrique sous certaines conditions que nous expliciterons dans ce chapitre. Ces ondes se caractérisent par la coexistence d'un champ électromagnétique intense évanescant à l'interface métal diélectrique et l'oscillation collective des électrons.
- Les plasmons de surface localisés qui correspondent à la propagation de l'onde évanescente du champ électromagnétique dans des nanoparticules métalliques intégrées dans un diélectrique hôte. La condition de résonance dépend de plusieurs paramètres tels que l'angle d'incidence de la lumière, la longueur d'onde incidente ou encore la forme et la taille des nanoparticules métalliques. La résonance des plasmons de surface dans les nanoparticules se traduit par une exaltation localisée du champ électromagnétique qui peut être utilisée dans les couches photoactives des cellules photovoltaïques.

L'objectif de ce chapitre est donc de montrer que l'inclusion de nanoparticules métalliques dans les couches des cellules photovoltaïques peut sensiblement augmenter le champ électromagnétique local.

Dans une première partie, nous présenterons les conditions théoriques et la mise en évidence expérimentale de l'excitation des plasmons de surface délocalisés à l'interface de couches minces métalliques homogènes.

Dans une seconde partie nous décrirons les conditions théoriques de l'excitation des plasmons de surface localisés au sein de nanoparticules métalliques. Un exemple de calcul numérique par la méthode FDTD («finite-differential time-domain») de résonance plasmon sur un réseau de nanoparticules métalliques sera présenté.

Enfin, nous terminerons ce chapitre par la réalisation et la caractérisation de l'excitation plasmonique dans des dépôts de nanoparticules métalliques recouverts de couches organiques.

4.2 Etat de l'art de l'utilisation des plasmons de surface

Dès l'antiquité, l'effet de la résonance des plasmons de surface a été utilisé pour la coloration des verres. Cet effet repose sur la modification du spectre d'absorption des verres ou de la silice (SiO_2) par l'inclusion de nanoparticules métalliques. Les métaux nobles comme l'or, l'argent ou le cuivre étaient alors utilisés en raison de la présence des résonances dans le spectre visible.

La première mise en évidence, volontaire, de l'effet plasmon a été réalisée par A. OTTO en 1968 [3]. Son expérience consistait à placer un prisme diélectrique à proximité d'une couche métallique puis à mesurer la variation de réflexion en polarisation transverse magnétique (TM). En rapprochant le prisme de la surface du métal, OTTO a constaté

que la réflexion diminuait lorsque le prisme était à une distance inférieure à la valeur de la longueur d'onde incidente. Cette diminution de réflexion était alors difficile à interpréter puisqu'elle était en contradiction avec le modèle corpusculaire de la lumière mais OTTO présenta alors l'hypothèse de l'excitation d'ondes de surface dans le métal.

Moins d'un an plus tard, Kretschmann et al.[4] observent la même chose en plaçant un prisme en verre en contact avec une couche mince métallique. On parle depuis de configuration de Kretschmann ou configuration ATR (Attenuated Total Reflection). Dès lors, de nouvelles techniques de mesures utilisant la sensibilité élevée de la résonance plasmon ont été développées. La première application concerne l'augmentation de la diffusion Raman par des molécules adsorbées sur la surface métallique [5]. On citera aussi le développement de la microscopie optique en champ proche en configuration dite «Photon Scanning Tunnelling Microscope» (PSTM) qui consiste à exciter les modes de surface de l'échantillon puis à les convertir en modes propagatifs. Ces dernières années, des capteurs de gaz de molécules gazeuses basés sur l'effet de la résonance des plasmons de surface ont fait aussi leur apparition [6].

En ce qui concerne les cellules photovoltaïques organiques, peu d'études ont été menées jusqu'à présent. On peut néanmoins citer les travaux de Stenzel et al. qui ont incorporé des nanoparticules d'or ou de cuivre entre la couche d'ITO et la couche de CuPc d'une cellule Schottky : Verre/ ITO (160 nm) / CuPc (30 nm)/ Métal (> 30 nm) [7]. Ces nanoparticules sont déposées par évaporation thermique. L'ajout de ces nanoparticules métalliques a permis de multiplier le photocourant d'un facteur supérieur à deux.

Une autre expérience significative d'inclusions de nanoparticules métalliques a été réalisée par Westphalen et al. en 2000 [8] sur une cellule Schottky ITO/ZnPc/Al. Ces derniers ont déposé par évaporation des nanoparticules d'argent entre la couche d'ITO et la couche de ZnPc et ont obtenu un gain de photocourant sur tout le spectre visible en particulier dans la zone où la couche de ZnPc n'est pas absorbante.

Les exemples d'utilisation de l'effet de la résonance des plasmons de surface dans les cellules photovoltaïques inorganiques sont plus nombreux. On citera par exemple les travaux du groupe de Derkaks et al. [9] en 2006 qui ont déposé des nanoparticules d'or provenant d'une solution colloïdale sur la couche d'ITO d'une cellule ITO/ Si dopé p/ Si intrinsèque/ Si dopé n/Al et obtenu un gain de 8% du rendement de conversion externe par rapport à la cellule sans nanoparticules.

Cependant, on notera que dans les exemples précédents l'effet plasmon obtenu par l'inclusion de nanoparticules métalliques est difficile à mettre en évidence de manière indépendante puisque l'excitation plasmonique et la diffusion de la lumière (de type «Mie») par ces nanoparticules combinent leur effets pour améliorer les performances de la cellule.

4.3 Plasmons de surface non localisés

L'excitation collective des électrons du métal situés près de l'interface est à l'origine de l'effet de résonance plasmonique. Dans cette partie, nous allons rappeler les conditions d'excitation des plasmons à l'interface entre une couche mince métallique homogène et un milieu diélectrique.

4.3.1 Modèles de Drude et de Drude-Lorentz

Dans cette partie nous considérerons le métal comme un milieu diélectrique de constante diélectrique $\epsilon_m = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ avec ϵ_1 la partie réelle et ϵ_2 la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal. Nous allons tout d'abord définir la fréquence de résonance plasma ou fréquence de résonance des plasmons de volume (ω_p) qui sera utilisée pour le calcul de la constante diélectrique des métaux. Cette fréquence correspond à l'oscillation collective des charges électriques présentes dans les milieux conducteurs, comme le métal ou les plasmas. Si l'on considère les électrons de valence du métal comme un nuage d'électrons libres, sans interaction avec le milieu, on montre que la fréquence d'excitation des électrons libres du métal, appelée fréquence plasma (ω_p), est égale à :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Nq^2}{\epsilon_0 m_0}} \quad (4.1)$$

Pour l'argent on trouve l'énergie d'excitation des électrons libres : $E_p = \hbar\omega_p = 8.83$ eV avec $\rho_{Ag} = 10490 \text{ kg.m}^{-3}$, $M_{Ag} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$, et $N = \frac{\rho_{Ag} N_A}{M_{Ag}}$ avec le nombre d'Avogadro $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$, m_0 la masse effective d'un électron de conduction égale à $9,4.10^{-31} \text{ kg}$, la constante diélectrique de l'air $\epsilon_0 = 8,84.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$, $q=1,6.10^{-19} \text{ C}$ et N la densité volumique d'électrons libres. Dans les métaux la réflexion est proche de 1 pour une fréquence très inférieure à ω_p et nulle pour une fréquence très supérieure à ω_p . Les métaux colorés comme l'or et le cuivre ont leur fréquence de résonance plasma (ω_p) dans le visible.

$$\omega \ll \omega_p \quad R \approx 1 \quad (4.2)$$

$$\omega \gg \omega_p \quad R \approx 0 \quad (4.3)$$

La fréquence plasma (ω_p) sera utilisée dans le modèle de Drude pour calculer la valeur de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$.

Pour résoudre numériquement les équations de dispersion, il faut connaître la valeur de la constante diélectrique (ϵ_m) du métal qui varie en fonction de la longueur d'onde. Plusieurs modèles ont été développés pour décrire la variation spectrale de la constante diélectrique du métal. Le modèle le plus utilisé est celui de Drude qui prend en compte uniquement l'oscillation des électrons libres. Dans ce modèle, le métal est considéré comme un système de n électrons de charge q placés dans un milieu de particules ponctuelles de masse m sans interaction entre elles.

4.3 Plasmons de surface non localisés

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (4.4)$$

avec ω_p (en $rad.s^{-1}$) la fréquence plasma de volume, $\gamma = \frac{1}{\tau}$ (en s^{-1}) la constante de relaxation qui dépend de la diffusion électrons-électrons et de la diffusion électron-phonons et τ le temps de collision moyen des électrons.

Si on note ϵ_1 la partie réelle et ϵ_2 la partie imaginaire de ϵ_m , on obtient :

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \\ \epsilon_2(\omega) &= 1 - \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Pour les longueurs d'onde du visible et de l'UV, on néglige le terme de collisions entre les électrons et on aura $\frac{\gamma^2}{\omega^2} \ll 1$. La relation de Drude se simplifie et l'on obtient la relation de Drude simplifiée valable uniquement aux fréquences optiques du spectre visible :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (4.6)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \quad (4.7)$$

avec ω_p qui correspond à l'annulation de $\epsilon_1(\omega)$.

Nous avons appliqué cette théorie dans le cas d'une couche d'argent homogène. Ainsi la partie réelle ($\epsilon_1 = n^2 - k^2$) et la partie imaginaire ($\epsilon_2 = 2nk$) de la constante diélectrique expérimentale de l'argent sont représentées en figure 4.1. Ces valeurs expérimentales proviennent des valeurs tabulées issues de [10] (Palik) et mesurées sur des couches d'argent épaisses. Nous avons ensuite calculé $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ avec le modèle de Drude (équation (4.5)) en ajustant ω_p et γ qui doivent être identiques pour $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$. La meilleure interpolation des points expérimentaux de ϵ_1 et ϵ_2 a été obtenue avec $E_p = \hbar\omega_p = 8,83$ eV et $h\gamma = 0.048$ eV (figure 4.1: modèle de Drude).

Cependant le modèle de Drude considère que seuls les électrons libres contribuent à la fonction diélectrique. En réalité la fonction diélectrique ($\epsilon_m(\omega)$) dépend des transitions interbandes des bandes internes vers la bande de conduction du métal ainsi que de la polarisabilité des électrons. Expérimentalement, il a été montré que la contribution des électrons liés déplace E_p à 3,9 eV [11].

Pour avoir une meilleure interpolation des points expérimentaux de la constante diélectrique de l'argent, nous avons utilisé le modèle de Drude-Lorentz dans lequel les électrons de conduction sont considérés comme des particules ponctuelles oscillantes, liées entre elles par une force de rappel. La constante diélectrique du métal ϵ_m devient donc :

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_{j=1}^n \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\tau_j} \quad (4.8)$$

où ω_j , f_j et τ_j sont respectivement les pulsations de résonance, l'amplitude de résonance et les constantes de relaxation de chaque oscillateur et n est le nombre d'oscillateurs. La figure 4.1 permet donc de comparer ϵ_1 et ϵ_2 de l'argent avec les valeurs calculées par le modèle de Drude (traits pleins) et le modèle de Drude-Lorentz (tirets). Ce dernier modèle permet donc une meilleure corrélation avec les mesures expérimentales.

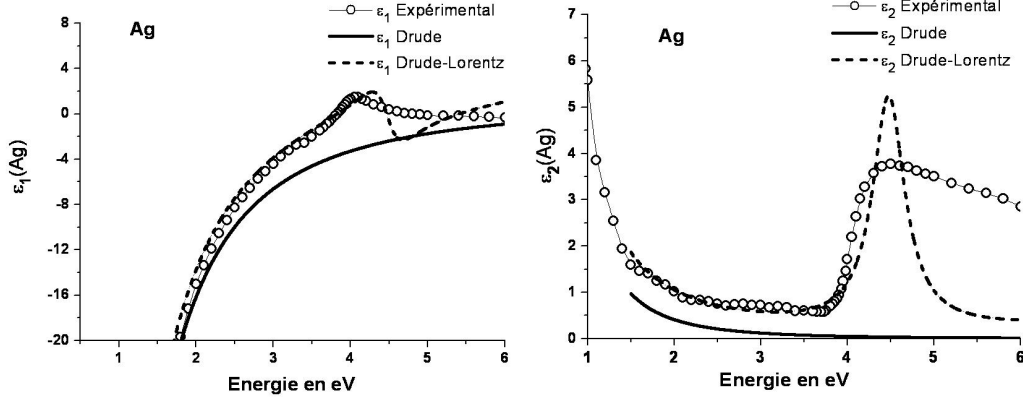


FIGURE 4.1: Constantes diélectriques réelles ϵ_1 et imaginaires ϵ_2 de l'argent issues de mesures expérimentales [10] ou calculées (traits pleins) avec le modèle Drude et le modèle de Drude-Lorentz (tirets)

4.3.2 Conditions théoriques de la résonance des plasmons de surface non localisés

Vecteur d'onde et énergie des plasmons de surface non localisés

La relation de dispersion de la lumière dans le milieu diélectrique (ϵ_d) relie le vecteur d'onde k_d à la fréquence (ω_d) de l'onde incidente et à l'angle d'incidence θ :

$$k_d = \frac{\omega_d \sqrt{\epsilon_d(\omega)}}{c} \sin(\theta) \quad (4.9)$$

$$\Rightarrow \omega_d = \frac{k_d c}{\sin(\theta) \sqrt{\epsilon_d(\omega)}} \quad (4.10)$$

Les matériaux diélectriques comme le verre ou la silice absorbent dans l'UV et dans l'IR mais leur absorption est nulle dans le visible ce qui implique que l'on peut considérer $\text{Im}(\epsilon_d) = 0$ dans le visible. De plus nous considérerons que $\text{Re}(\epsilon_d)$ est constante dans le spectre visible. Par conséquent, la relation de dispersion en ω des matériaux diélectriques, comme le verre ou la silice, est une droite de coefficient directeur $\frac{c}{\sin(\theta) \sqrt{\epsilon_d}}$, ce coefficient directeur est constant dans le visible puisque $\text{Re}(\epsilon_d)$ est constant et $\text{Im}(\epsilon_d)$ est nulle dans le visible. Cette droite de dispersion est aussi appelée « ligne de lumière ».

4.3 Plasmons de surface non localisés



FIGURE 4.2: Interface plane séparant un milieu diélectrique de constante diélectrique ϵ_d et une couche métallique de constante diélectrique $\epsilon_m = \epsilon_1 + i \epsilon_2$

On considère maintenant une interface plane qui sépare un milieu diélectrique semi-infini de constante diélectrique ϵ_d et une couche métallique semi-infinie de constante diélectrique $\epsilon_m = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ (cf figure 4.2). En résolvant les équations de Maxwell pour une onde plane évanescence de polarisation transverse magnétique (TM) qui se propage selon la direction parallèle à la surface, on obtient l'équation de propagation (équation (4.11)) de l'onde électromagnétique dans un milieu de permittivité ϵ et de perméabilité μ :

$$\Delta \vec{H} = \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (4.11)$$

En résolvant l'équation de propagation du champ magnétique en polarisation TM (équation (4.11)) dans le milieu diélectrique et dans le milieu métallique et en supposant que le champ est évanescent dans la direction z et se propage dans la direction x , on obtient :

$$\begin{aligned} H &= H_0 e^{i(\omega t - k_x x)} e^{-i\gamma_m z} \text{ dans le milieu métallique pour } z < 0 \\ H &= H_0 e^{i(\omega t - k_x x)} e^{i\gamma_d z} \text{ dans le milieu diélectrique pour } z > 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Avec γ_m et γ_d sont des imaginaires purs positifs et correspondent à l'atténuation du champ dans la direction perpendiculaire à l'interface et k_x le vecteur d'onde qui correspond à la propagation de l'onde selon la direction x .

Puis, en appliquant les relations de continuité des composantes tangentielles du champ à l'interface métal/diélectrique on obtient les relations :

$$\frac{\gamma_d}{\epsilon_d} = -\frac{\gamma_m}{\epsilon_m} \quad (4.13)$$

En remplaçant le champ H (équations (4.12)) dans l'équation (4.11) on obtient :

$$\begin{aligned} (k_x^2 + \gamma_d^2) &= \epsilon_d \frac{\omega^2}{c^2} \\ (k_x^2 + \gamma_m^2) &= \epsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} \end{aligned} \quad (4.14)$$

En combinant les relations (4.14) et la relation (4.13) on obtient le vecteur d'onde des plasmons de surface à l'interface métal/diélectrique selon la direction x parallèle à l'interface (k_{pl}^x) et le vecteur d'onde selon la direction z normale à l'interface $z = 0$ (voir [12]) :

$$\begin{aligned} k_{pl}^x &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \times \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \\ k_{pl}^z &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m^2}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Cette onde évanescente de vecteur d'onde k_{pl} n'existe qu'en polarisation TM. Dans la suite des calculs on ne s'intéressera qu'à la partie réelle de k_{pl} qui correspond au terme propagatif des plasmons de surface. Cette relation est une grandeur complexe puisque $\epsilon_m = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Dans la majorité des métaux, $|\epsilon_1| \gg \epsilon_2$, comme observé, entre 1,8 eV (689 nm) et 3,5 (354 nm) eV, dans la figure 4.1 pour l'argent où $2 < |\epsilon_1| < 20$ alors que $\epsilon_2 \approx 0,8$. On aura donc $\epsilon_2^2 \ll \epsilon_1^2$ ce qui implique que l'expression de la partie réelle de (k_{pl}) se réduit à :

$$Re(k_{pl}^x) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \times \epsilon_1}{\epsilon_d + \epsilon_1}} \quad (4.16)$$

La notation k_{pl} sera utilisée dans les calculs suivants pour désigner la partie réelle du vecteur d'onde des plasmons de surface dans la direction parallèle à la surface ($Re(k_{pl}^x)$).

L'équation (4.16) constitue la relation de dispersion des plasmons de surface, elle n'est valide que si l'onde incidente est polarisée en TM. De plus, Raether [13] a démontré une seconde condition d'existence des ondes plasmons de surface : $\epsilon_1 < -\epsilon_d$.

Pour étudier les conditions de résonance des plasmons de surface sur une interface plane nous avons tracé la relation de dispersion de l'énergie des plasmons de surface à l'interface entre un métal et un diélectrique en utilisant le modèle de Drude simplifié pour déterminer la constante diélectrique de l'argent ϵ_m (équations (4.6) et (4.7) avec $E_p = \hbar\omega_p = 8,83$ eV). Les relations de dispersion des plasmons de surface à l'interface Ag/ verre et des modes radiatifs sont représentées en figure 4.3.

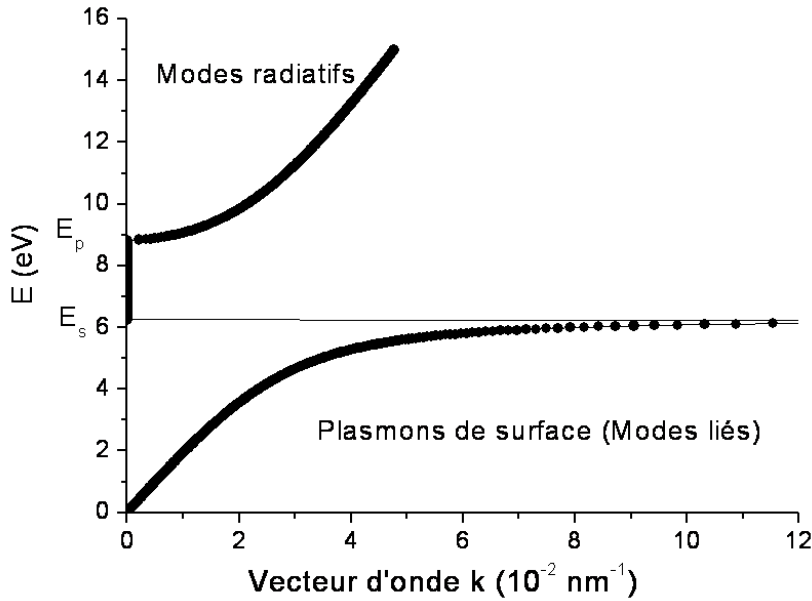


FIGURE 4.3: Relations de dispersion de l'énergie à l'interface Ag/verre. La constante diélectrique de l'argent ϵ_m est donnée par le modèle de Drude avec $E_p = \hbar\omega_p = 8,83 \text{ eV}$.

D'après l'équation (4.16) on aura la condition de résonance maximale pour $\epsilon_1(\omega) = -\epsilon_d$ ce qui constitue la valeur maximale de k_{pl} en présence d'une couche mince métallique. L'énergie correspondant à la valeur maximale de k_{pl} sera notée $E_s = \hbar\omega_s$. A partir de la relation de Drude simplifiée (4.6), on déduit la fréquence ω_s correspondant à la valeur maximale du vecteur d'onde des plasmons de surface (k_{pl}) à l'interface entre une couche mince métallique et un milieu diélectrique :

$$\epsilon_1(\omega_s) = -\epsilon_d \Rightarrow \omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \quad (4.17)$$

Si le milieu diélectrique est l'air ($\epsilon_d = 1$) on obtient $\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$ pour une couche mince métallique.

La condition de résonance des plasmons de surface consiste à obtenir l'égalité des composantes tangentielles (selon x) des vecteurs d'ondes des plasmons de surface k_{pl} avec celui de la lumière incidente dans le milieu diélectrique (k_{lum}^d) soit :

$$k_{lum}^d = k_{pl} \quad (4.18)$$

Dans ce cas, l'énergie de l'onde plane incidente est transmise au plasmon de surface et l'on observe une diminution de la réflexion de l'onde incidente. Le plasmon de surface est un mode lié, c'est à dire sans émission de lumière.

Nous considérerons maintenant que le milieu diélectrique de la figure 4.2 est l'air et que la relation $|\epsilon_1| \gg \epsilon_2$ est vérifiée. De plus, nous utiliserons le modèle de Drude

simplifié pour calculer la partie réelle de la constante diélectrique du métal $Re(\epsilon_m) = \epsilon_1$. La figure 4.4 représente la courbe de dispersion de la fréquence des plasmons de surface à l'interface métal/air ainsi que la droite de dispersion de la lumière dans l'air (appelée « ligne de lumière »). Comme la pente de la droite de dispersion de la lumière varie selon l'angle d'incidence θ , nous l'avons représenté pour deux angles : $\theta = \frac{\pi}{2}$ et $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$.

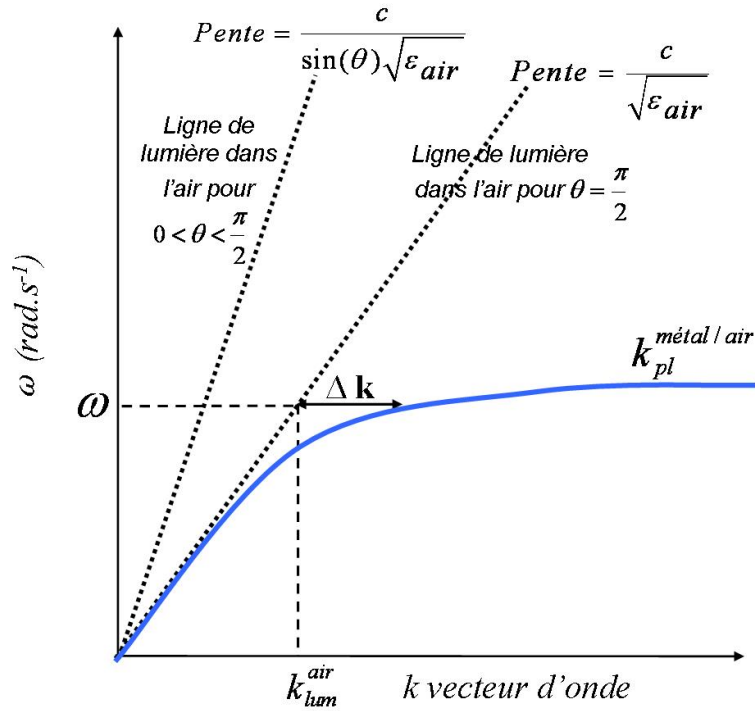


FIGURE 4.4: Relation de dispersion de la fréquence des plasmons de surface à l'interface métal/air et relations de dispersion de la lumière dans le diélectrique (appelée « ligne de lumière »).

Les droites en pointillés sont les droites de dispersion de la lumière dans l'air ($\omega = \frac{kc}{\sin(\theta)}$) appelées « ligne de lumière dans l'air ». Pour les petits vecteurs d'onde ces droites sont tangentes aux courbes de dispersion des plasmons de surface à l'interface métal/air correspondant.

Graphiquement, la résonance des plasmons de surface correspond à l'intersection des courbes de dispersion de la lumière dans l'air avec celle des plasmons de surfaces. Or si on se place à une fréquence ω , on constate que quel que soit l'angle d'incidence dans l'air, il y a toujours un écart, noté Δk , entre la valeur maximale de k_{lum}^{air} et k_{pl} . La condition de résonance des plasmons de surface, c'est à dire l'égalité entre k_{pl} et k_{lum}^{air} , n'est donc pas réalisée et le couplage des plasmons de surface avec la lumière incidente n'est pas possible avec cette configuration.

Excitation des plasmons de surface non localisés avec un prisme en verre

Une solution pour obtenir l'égalité entre k_{pl} et k_{lum} est de se placer dans la configuration de Kretschmann. Pour cela, on dépose une couche mince métallique sur un prisme en verre (voir figure 4.5). On obtient ainsi trois milieux : l'air et le verre qui sont des milieux diélectriques transparents et le métal. Le principe de cette configuration consiste à utiliser un milieu diélectrique d'indice de réfraction élevé pour se placer en réflexion totale à l'interface métal/verre.

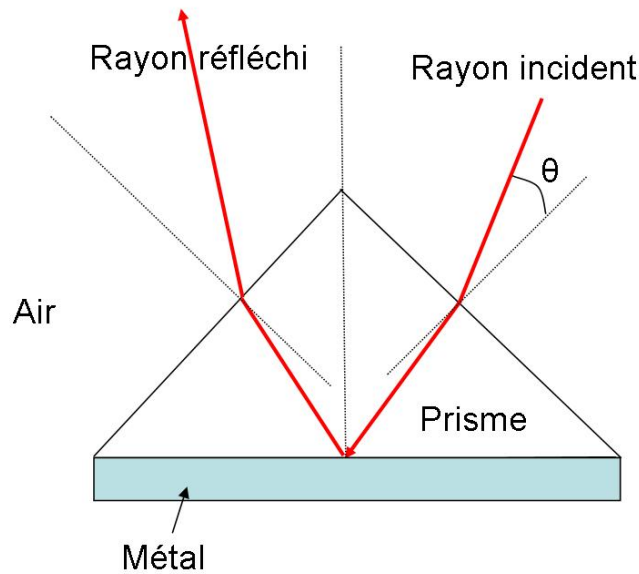


FIGURE 4.5: Schéma de l'empilement en configuration de Kretschmann.

Si on prend en compte le verre dans les courbes de dispersion on obtient la figure 4.6 qui représente les courbes de dispersion des plasmons de surface à l'interface métal/air et à l'interface métal/verre ainsi que les droites de dispersion (« ligne de lumière ») de la lumière dans l'air et dans le verre.

Sur cette figure, nous avons représenté la fréquence maximale de couplage des plasmons de surface (ω_c^{max}). Cette fréquence correspond à l'intersection de la courbe de dispersion des plasmons de surface avec la droite de dispersion de la lumière dans le verre à $\theta = 90^\circ$. De manière générale, les fréquences de couplages seront notées ω_c . La zone de couplage possible des plasmons de surface se situe entre la droite de dispersion de la lumière dans l'air à $\theta = 90^\circ$ et la droite de dispersion de la lumière dans le verre à $\theta = 90^\circ$ et correspond à la zone hachurée de la figure 4.6. L'asymptote horizontale d'équation $\omega = \omega_s$ correspondant à la pulsation maximale du vecteur d'onde des plasmons de surface à l'interface métal/air est aussi représentée. Les modes radiatifs du métal, présents aux fréquences plus élevées, ne sont pas représentés.

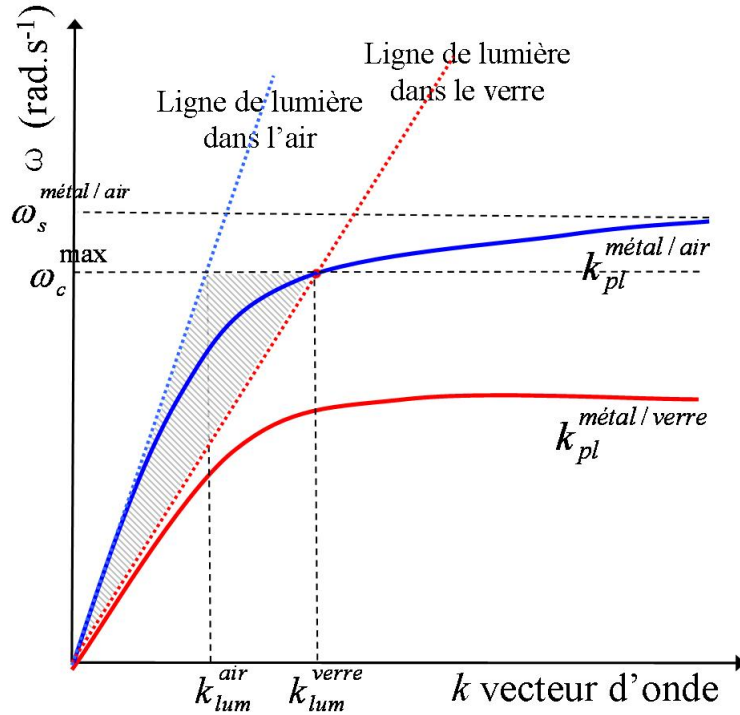


FIGURE 4.6: Relations de dispersion de la fréquence des plasmons de surface à l'interface métal/air et métal/verre et relations de dispersion de la lumière dans le diélectrique et dans l'air pour $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Excitation de plasmons de surface non localisés avec un réseau

Comme pour le cas du prisme, les conditions de couplage résonant de la lumière incidente avec les plasmons de surface sont régies par la loi de conservation de la composante tangentielle du vecteur d'onde c'est à dire qu'il faut que la projection du vecteur d'onde des plasmons de surface soit égale à la projection du vecteur d'onde de la lumière incidente (4.18). Pour réaliser cette condition, nous avons vu que l'on peut utiliser un prisme d'indice de réfraction plus élevé que celui de l'air pour se placer en réflexion totale à l'interface métal/verre. Il existe une autre possibilité qui consiste à coupler directement la lumière incidente avec les plasmons de surface en utilisant la diffraction par un réseau. En pratique, le réseau est une couche périodiquement structurée. Cette couche périodiquement structurée peut être soit métallique soit diélectrique. Dans le cas d'une couche métallique structurée périodiquement, en utilisant l'équation (4.10) avec l'air comme milieu environnant ($\epsilon_d = 1$ (air)), on obtient la condition de couplage résonant de la lumière incidente avec les plasmons de surface pour un angle incident θ :

$$k_{pl} = k_{lum} \pm \frac{2\pi m}{a} = \frac{\omega}{c} \sin(\theta) \pm \frac{2\pi m}{a} \quad (4.19)$$

Si p est le nombre d'ordres de diffraction du réseau, m varie de $-p/2$ à $p/2$. m et a sont respectivement l'ordre de diffraction et la période du réseau. Comme il existe plusieurs

4.3 Plasmons de surface non localisés

ordres de diffraction, il existe plusieurs longueurs d'onde de résonance des plasmons de surface. La figure 4.7 représente une configuration qui permet d'obtenir le couplage résonant des plasmons de surface à l'aide d'une structuration périodique de surface d'une couche métallique.

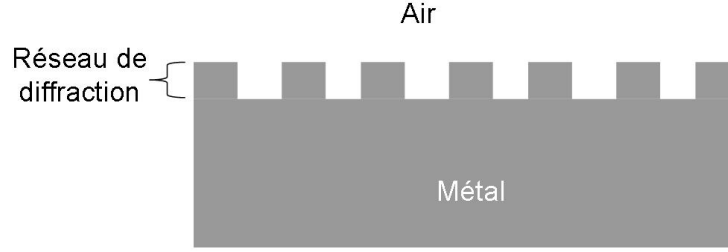


FIGURE 4.7: Schéma du couplage des plasmons de surface à l'interface entre une couche mince métallique et l'air par un réseau diffractant.

Résoudre l'équation (4.19) revient à obtenir l'égalité entre $k_{pl} \pm \frac{2\pi m}{a}$ et k_{lum} ce qui consiste graphiquement à périodiser la courbe de dispersion des plasmons de surface à l'interface métal/air selon la direction des abscisses avec un pas de $\frac{2\pi}{a}$. On obtient ainsi p courbes de dispersion des plasmons de surface correspondant aux p ordres de diffraction du réseau. Comme les p courbes de dispersion des plasmons de surface à l'interface métal/air ne coupent pas les « lignes de lumière » au même niveau (figure 4.8), on obtient (pour une droite de lumière) p fréquences de couplage ω_c . Graphiquement ces fréquences de couplage (ω_c) correspondent à l'intersection de la droite de dispersion de la lumière dans l'air (« lignes de lumière ») avec les p courbes de dispersion des plasmons de surface.

Il est possible de déterminer la longueur d'onde de résonance des plasmons de surface en présence d'un réseau diffractant en intégrant dans l'équation (4.19) l'expression des parties réelles de k_{pl} et k_{lum} à partir des équations (4.16) et (4.10) (avec ω_c la fréquence de couplage) :

$$\begin{aligned} \frac{\omega_c}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \times \epsilon_1}{\epsilon_d + \epsilon_1}} &= k_{lum} \pm \frac{2\pi m}{a} = \frac{n_d \omega_c}{c} \sin(\theta) \pm \frac{2\pi m}{a} \\ \Leftrightarrow \sqrt{\frac{\epsilon_d \times \epsilon_1}{\epsilon_d + \epsilon_1}} &= n_d \sin(\theta) \pm \frac{\lambda_c m}{a} \quad \text{avec } \omega_c = \frac{2\pi c}{\lambda_c} \end{aligned}$$

Dans le cas de la figure (4.8), le milieu diélectrique est l'air ce qui implique que $\epsilon_d = 1$ et $n_d = 1$, finalement on obtient :

$$\lambda_c = \left[n_d \sin(\theta) \mp \sqrt{\frac{\epsilon_d \times \epsilon_1}{\epsilon_d + \epsilon_1}} \right] \frac{a}{m} = \left[\sin(\theta) \mp \sqrt{\frac{\epsilon_1}{1 + \epsilon_1}} \right] \frac{a}{m} \quad (4.20)$$

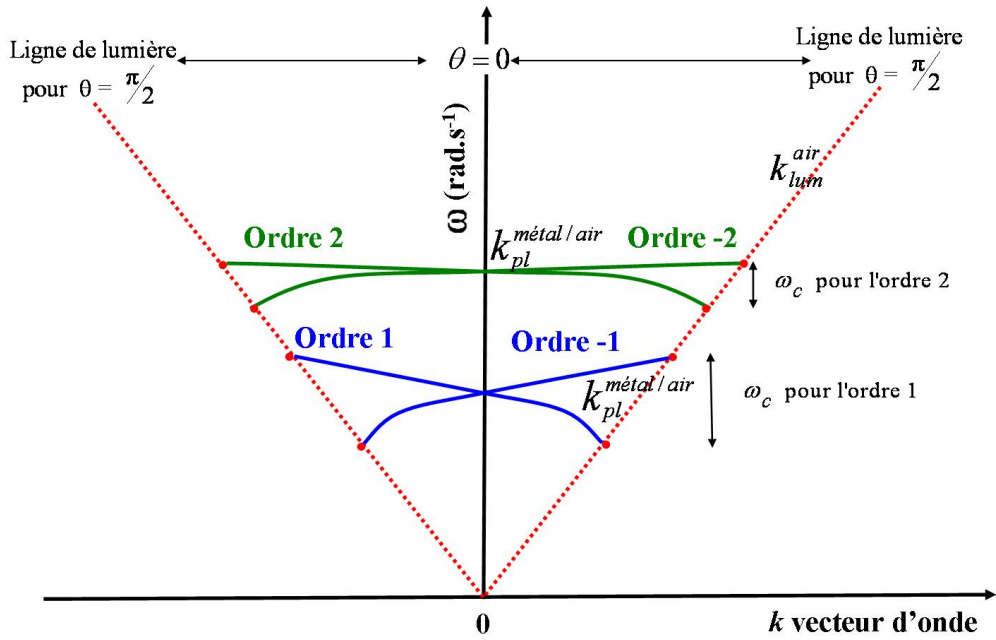


FIGURE 4.8: Relation de dispersion des plasmons de surface à l'interface air/métal en présence d'un réseau diffractant. Seuls les ordres -1, 1, 2, et -2 sont représentés.

4.3.3 Visualisation expérimentale de l'excitation des plasmons de surface non localisés (prisme)

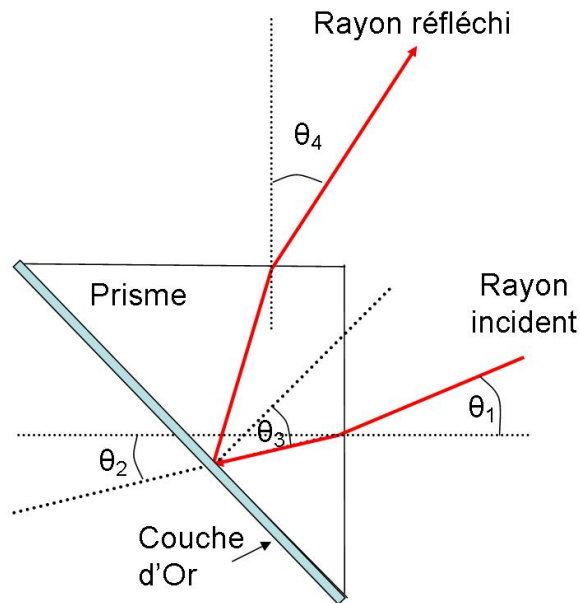


FIGURE 4.9: Configuration de Kretschmann qui permet de coupler la lumière incidente avec les plasmons de surface à l'interface métal/air par l'intermédiaire d'un prisme.

4.3 Plasmons de surface non localisés

Dans cette partie, nous mettons en évidence le couplage de la lumière incidente avec les plasmons de surface à l'interface entre une couche de métal et l'air. Pour cela, nous avons réalisé le montage de la figure 4.5 en déposant par pulvérisation cathodique une couche mince d'or de 40 nm sur l'hypoténuse d'un prisme en verre. Dans cette figure θ_1 est l'angle d'incidence dans l'air, θ_2 l'angle du rayon réfracté dans le verre, θ_3 l'angle entre la normale de la couche d'or et le rayon incident se propageant dans le verre et θ_4 l'angle entre la normale de la face du prisme et le rayon sortant du prisme.

Ce prisme est ensuite placé sur une platine tournante. Le montage optique utilisé, représenté sur la figure 4.10, est composé d'un faisceau laser Hélium-Néon qui traverse deux lentilles L_1 et L_2 formant un montage de type «filtrage spatial» de façon à obtenir une onde plane en sortie. Un diaphragme, composé d'une ouverture de taille micrométrique, est placé au niveau du foyer commun des deux lentilles. Ce diaphragme sert à filtrer les fréquences spatiales élevées. Une troisième lentille L_3 est placée en sortie pour focaliser le rayon incident sur la base du prisme. Le faisceau sortant du prisme est ensuite observé sur un écran.

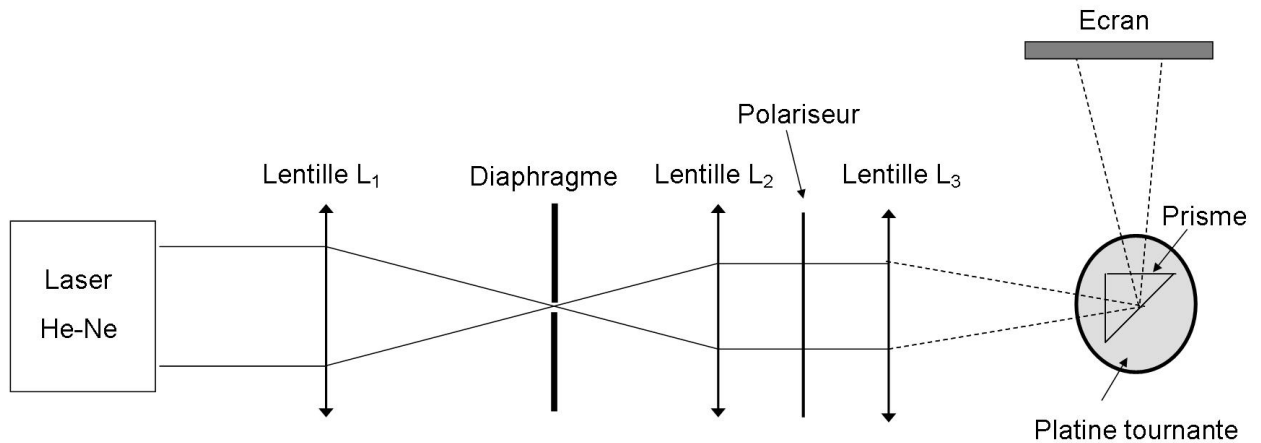


FIGURE 4.10: Schéma du banc optique de réflectométrie

En pratique nous observons la variation de l'image réfléchie en fonction de l'angle d'incidence θ_1 avec le montage décrit précédemment (laser Hélium Néon à $\lambda_0 = 633nm$).

La norme du vecteur d'onde de la lumière dans le verre est égale à :

$$k_{lum}^{verre} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\epsilon_{verre}} \sin(\theta_3) \quad (4.21)$$

L'excitation des plasmons de surface à l'interface métal/ air se traduit par la capture d'une partie de l'onde incidente à la surface du métal et par la diminution locale de l'intensité de l'onde réfléchie. Comme le laser n'est pas accordable ($\lambda_0 = 633nm$), la norme du vecteur d'onde incident dans le verre peut être modifiée en variant l'angle d'incidence θ_1 (lié à θ_3 par la relation de Snell Descartes). L'image réfléchie en fonction de l'angle

d'incidence θ_1 est donnée en figure 4.11. On observe alors en polarisation TM, l'apparition d'une ligne noire sur l'image réfléchie qui correspond à l'excitation des plasmons de surface. Cette raie noire d'environ 2 cm de largeur se trouve au centre de la figure pour un angle incident θ_1 de $12,5^\circ$. Dans la suite, cet angle correspondant au couplage résonant de la lumière avec les plasmons de surface à l'interface métal/air sera noté θ_{1c} . En résumé, la variation de l'angle permet donc de faire varier la norme de k_{lum}^{verre} et d'obtenir l'égalité entre $k_{pl} = k_{lum}^{verre}$.

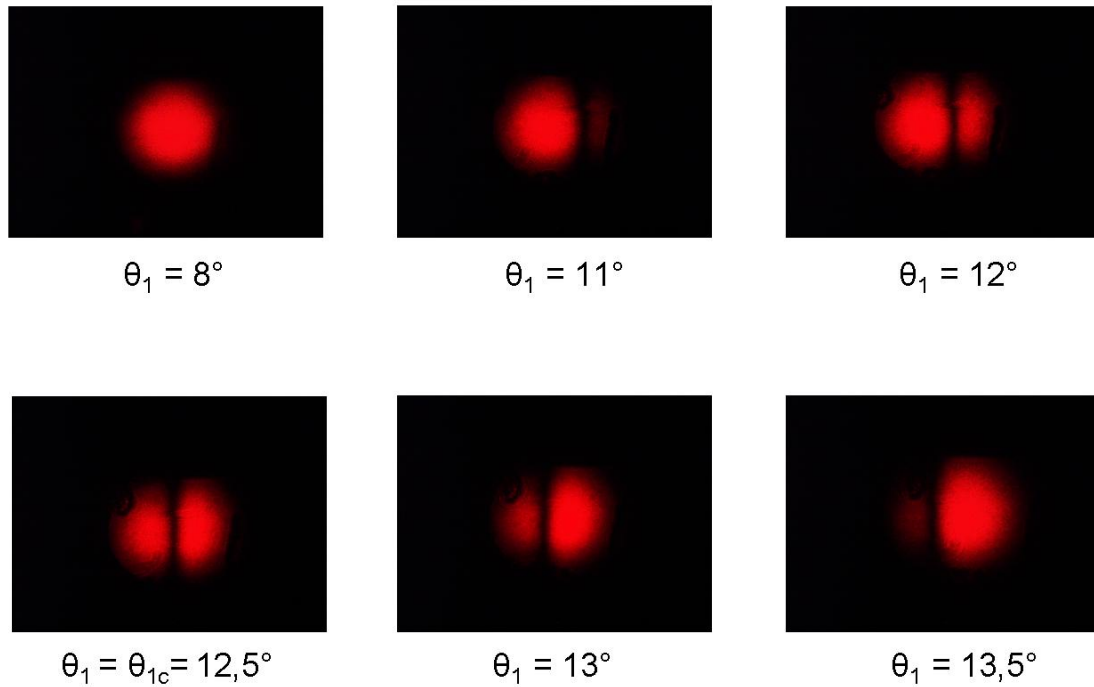


FIGURE 4.11: Images réfléchies par une couche d'or via un prisme en verre en fonction de l'angle d'incidence

En modifiant la polarisation du rayon incident on peut observer la disparition de la ligne noire, ce qui confirme que la raie noire dans la figure réfléchie est bien issue de l'excitation des plasmons de surface. Des images réfléchies en polarisations TE et TM pour $\theta = \theta_{1c}$ sont données en figure 4.12.

4.3 Plasmons de surface non localisés

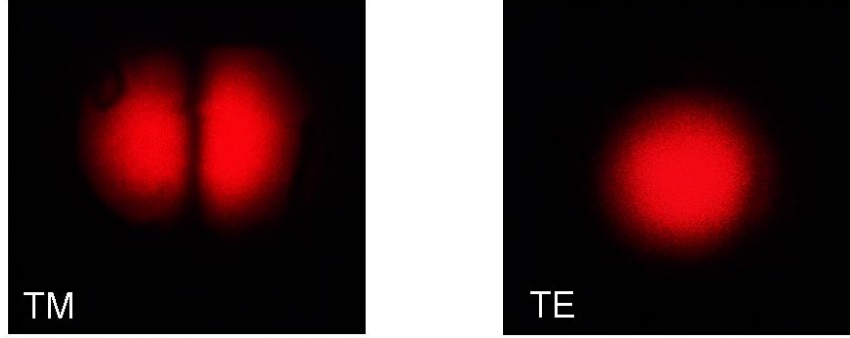


FIGURE 4.12: Images réfléchies en polarisation TE et TM pour $\theta = \theta_{1c} = 12,5^\circ$

D'après les relations (4.18) et (4.21) on en déduit que le vecteur d'onde des plasmons de surface excités à 633 nm dans la configuration de la figure 4.5 est égal à :

$$k_{pl} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_{verre} \sin(\theta_{3c}) \quad (4.22)$$

Comme on utilise un prisme droit, l'angle entre la normale de la face de l'hypoténuse et le rayon incident dans le verre est :

$$\theta_{3c} = \frac{\pi}{4} - \theta_2 \quad (4.23)$$

Ce qui implique que le vecteur d'onde des plasmons de surface excités à 633 nm devient :

$$k_{pl} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_{verre} \sin\left(\frac{\pi}{4} - \theta_{2c}\right) \quad (4.24)$$

D'après la loi de Snell Descartes : $\sin(\theta_{2c}) = \frac{n_{air} \sin(\theta_{1c})}{n_{verre}}$ le vecteur d'onde des plasmons de surface, excités à 633 nm, s'écrit donc :

$$k_{pl} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_{verre} \sin\left(\frac{\pi}{4} - \text{Arcsin}\left(\frac{n_{air} \sin(\theta_{1c})}{n_{verre}}\right)\right) \quad (4.25)$$

L'indice de réfraction du prisme en verre est égal à 1,65 ($n_{verre} = 1,65$) et $\theta_{1c} = 12,5^\circ$, ce qui donne:

$$k_{pl} = \frac{2\pi}{633} 1,65 \sin\left(45 - \text{Arcsin}\left(\frac{\sin(12,5)}{1,65}\right)\right) = 0,0099 \approx 0,01 \text{ nm}^{-1} \quad (4.26)$$

On peut vérifier numériquement que l'angle d'incidence θ_{1c} permettant de coupler la lumière incidente avec les plasmons de surface est conforme à la théorie.

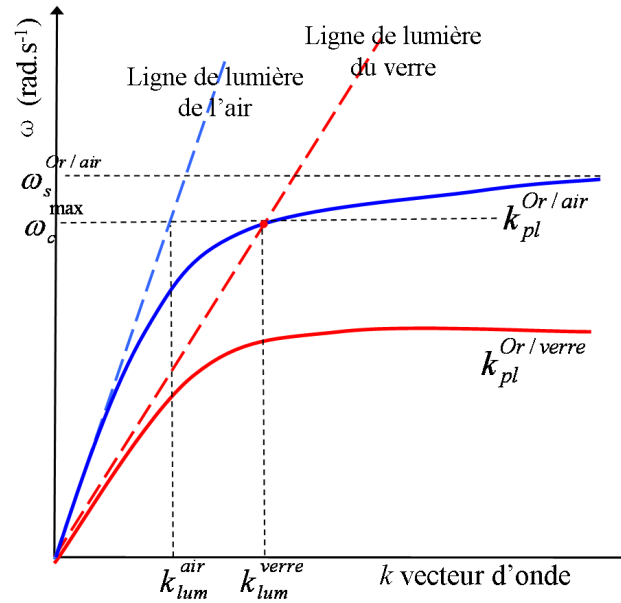


FIGURE 4.13: Relations de dispersion de la fréquence des plasmons de surface à l'interface Or/air et Or/verre et relations de dispersion de la lumière dans le diélectrique et dans l'air pour $\theta = \frac{\pi}{2}$.

En effet, si l'on se réfère à la figure simplifiée des relations de dispersion 4.13, pour obtenir le couplage de la lumière incidente avec les plasmons de surface, il faut l'égalité entre $k_{pl}^{Or/air}$ et k_{lum}^{verre} . Si on se place à une fréquence ω , une condition pour que cette égalité soit validée est que k_{lum}^{verre} soit supérieur au vecteur d'onde maximal de la lumière dans l'air. Or comme pour une fréquence donnée, la valeur maximale de la projection du vecteur d'onde de la lumière dans l'air est obtenu pour un angle incident de $\theta = \frac{\pi}{2}$, cette condition s'écrit :

$$k_{lum}^{verre} > k_{lum}^{air}(\theta_1 = \frac{\pi}{2}) \quad (4.27)$$

$$\Rightarrow \frac{\omega_0}{c} n_{verre} \sin(\theta_{3c}) > \frac{\omega_0}{c} n_{air} \sin(\frac{\pi}{2}) \quad (4.28)$$

$$\Rightarrow \theta_{3c} > \arcsin\left(\frac{n_{air}}{n_{verre}}\right) = \theta_l \quad (4.29)$$

avec θ_l l'angle limite de réfraction totale dans le verre (figure 4.9). Par conséquent l'angle d'incidence dans le milieu incident (plus réfringent que l'air) doit être supérieur à l'angle limite de réfraction totale θ_l .

En combinant l'équation (4.23) et l'inégalité (4.29), on obtient :

$$\theta_{2c} < \frac{\pi}{4} - \theta_l \quad (4.30)$$

4.3 Plasmons de surface non localisés

Si on suppose que l'indice de réfraction du verre est compris entre 1,5 et 1,9 à 633 nm ($1,5 < n_{verre} < 1,9$) alors $32^\circ < \theta_l < 41,8^\circ$ ce qui implique que $3,2 < \frac{\pi}{4} - \theta_l < 13^\circ$. θ_{2c} et $\frac{\pi}{4} - \theta_l$ sont donc dans le premier quadrant ($0 < \theta_{2c} < \frac{\pi}{2}$ et $0 < \frac{\pi}{4} - \theta_l < \frac{\pi}{2}$) et donc :

$$\sin(\theta_{2c}) < \sin\left(\frac{\pi}{4} - \theta_l\right) \quad (4.31)$$

Or comme d'après la loi de Snell Descartes : $\sin(\theta_{2c}) = \frac{n_{air} \sin(\theta_{1c})}{n_{verre}}$, on obtient, en remplaçant $\sin(\theta_2)$ dans l'équation (4.31), l'inégalité :

$$\theta_{1c} < \text{Arcsin}[n_{verre} \sin(\frac{\pi}{4} - \theta_l)] \quad (4.32)$$

Dans le cas de notre configuration (figure 4.9) où $n_{verre} = 1,65$ on obtient d'après les relations (4.29) et (4.32) :

1. $\theta_l = 37,3$
2. $\theta_{1c} < 12,76$

ce qui est conforme avec la valeur expérimentale de θ_c égale à $12,5^\circ$ (voir figure 4.11).

En conclusion, nous avons décrit les conditions théoriques de l'excitation des plasmons de surface non localisés à l'interface entre une couche mince métallique (métaux nobles) et une couche de diélectrique. Puis, nous avons utilisé une configuration expérimentale permettant d'exciter les plasmons de surface à l'interface d'une couche mince d'Or.

Dans les cellules photovoltaïques organiques, on peut considérer la couche organique comme un diélectrique absorbant d'indice de réfraction élevé. Ceci implique que l'excitation des plasmons de surface non localisés à l'interface entre une couche mince métallique et une couche organique serait possible. Dans ce cas, l'objectif serait de coupler la lumière incidente avec les plasmons de surface via un réseau périodique ou un prisme et sur une plage de longueurs d'onde où le coefficient d'extinction des couches organiques photoactives est très faible mais non nul. Récemment une expérience a été réalisée sur une cellule bicouche CuPc/C60 placée sur un prisme hémisphérique en verre [14]. Dans cette expérience, les plasmons de surface sont excités à l'interface entre un substrat en verre et une couche mince métallique d'argent semi-transparente qui sert d'anode. Cette configuration a permis de doubler le rendement quantique interne à 532 nm pour un angle d'incidence correspondant au couplage des plasmons de surface avec la lumière incidente. Cependant, cette configuration s'avère difficile à mettre en oeuvre dans les cellules photovoltaïques organiques étant donné que l'angle d'incidence des rayons solaires varie dans le temps. Par conséquent, nous privilégierions une configuration plus simple basée sur l'excitation des plasmons de surface par des nanoparticules métalliques. Cette configuration est présentée dans la partie qui suit.

4.4 Plasmons de surface localisés dans des nanoparticules métalliques

4.4.1 Conditions théoriques de l'excitation des plasmons de surface localisés

L'objectif de cette partie est d'étudier la résonance des plasmons de surface au sein de nanoparticules métalliques puis de montrer que l'exaltation du champ électromagnétique autour des nanoparticules peut augmenter notablement le taux de photons absorbés dans les couches photoactives des cellules photovoltaïques organiques.

Le spectre d'absorption optique de dépôts de nanoparticules métalliques peut être modifié par l'oscillation collective des électrons engendrée par le champ électromagnétique incident. Cette oscillation collective des électrons dans les nanoparticules, appelée plasmon de surface localisé, ne nécessite pas forcément l'utilisation d'une configuration spécifique pour exciter les plasmons de surface comme dans le cas des couches minces. Les plasmons de surface sont localisés à l'interface nanoparticules métalliques /milieu diélectrique et se caractérisent par l'apparition de « bandes plasmons » dans le spectre d'absorption qui dépendent de la taille et de la forme des nanoparticules. Dans ce cas, il n'existe pas de formule analytique du vecteur d'onde des plasmons de surface comme dans le cas des couches minces (section 4.3) ce qui nécessite l'utilisation d'un logiciel de calcul rigoureux pour déterminer les propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Néanmoins, avec quelques approximations simples, il est possible d'évaluer les conditions de résonance des plasmons de surface localisés.

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire les propriétés optiques de nanoparticules métalliques. Nous supposons, dans un premier temps, que la taille des nanoparticules est largement inférieure à la longueur d'onde incidente ce qui implique que nous pourrions utiliser le modèle de Mie [15] qui permet de décrire l'interaction entre la lumière et des nanoparticules métalliques. Dans ce modèle on considère que l'application d'un champ électromagnétique provoque le déplacement du nuage d'électrons de conduction par rapport aux noyaux des atomes chargés positivement. Ce déplacement va induire la création de dipôles et l'apparition d'un champ électrique qui sera à l'origine de l'oscillation collective des électrons dans la direction du champ électrique. L'application de ce modèle consiste à résoudre rigoureusement les équations de Maxwell en prenant en compte le champ à l'intérieur des nanoparticules et le champ diffusé par les nanoparticules. Ce qui conduit, après avoir négligé les termes d'ordres supérieurs à 1, à l'expression du coefficient d'extinction $\alpha(\omega)$ d'un ensemble de nanoparticules métalliques [16] :

$$\alpha(\omega) = \frac{9N\omega V\epsilon_d^{3/2}}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_d)^2 + \epsilon_2^2} \quad (4.33)$$

où ω est la fréquence incidente, ϵ_d est la constante diélectrique du milieu diélectrique environnant les nanoparticules, V est le volume d'une nanoparticule, N la densité volu-

4.4 Plasmons de surface localisés dans des nanoparticules métalliques

mique des nanoparticules et ϵ_1 et ϵ_2 sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal ($\epsilon_m = \epsilon_1 + i \epsilon_2$). Le terme $\alpha(\omega)$ inclut la diffusion à l'extérieur des nanoparticules et l'absorption de la lumière dans les nanoparticules. Le coefficient d'extinction de Mie peut donc être considéré comme la part de l'énergie incidente qui va interagir avec les nanoparticules métalliques, soit par diffusion soit par absorption.

Le coefficient d'extinction des nanoparticules métalliques dépend donc de la fréquence incidente ω , de la constante diélectrique du métal à l'état massif $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_1 + i \epsilon_2$ et de la constante diélectrique du milieu diélectrique entourant les nanoparticules ($\epsilon_d(\omega)$).

Dans le cas d'un ensemble de nanoparticules d'argent, le coefficient d'extinction calculé avec le modèle de Mie en prenant en compte la constante diélectrique du métal à l'état massif atteint son maximum pour une énergie proche de 3 eV. Cependant la prise en compte de la constante diélectrique du métal à l'état massif dans le modèle de Mie n'est pas suffisante pour modéliser le déplacement et l'élargissement du pic d'absorption en fonction de la taille et la forme des nanoparticules. Pour cela, il faudrait prendre en compte la variation de la fréquence de relaxation γ (utilisée dans le modèle de Drude) et donc de la variation de la constante diélectrique du métal avec la taille et la forme des nanoparticules métalliques.

Un logiciel de calcul de type « finite-differential time-domain » (FDTD) qui résout rigoureusement les équations de Maxwell en discrétisant spatialement et temporellement le domaine d'étude est alors nécessaire pour modéliser les propriétés optiques. Un calcul des propriétés optiques de nanoparticules avec la méthode FDTD est ainsi présenté dans la section suivante.

D'après l'équation (4.33), la valeur maximale de $\alpha(\omega)$ est atteinte quand $[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_d(\omega)]^2 + \epsilon_2(\omega)^2$ est minimal ce qui correspond à la résonance de Mie. En supposant $|\epsilon_1| \gg \epsilon_2$, on a $\epsilon_2^2 \ll \epsilon_1^2$ (voir 4.3.2) et la condition de résonance devient :

$$\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_d(\omega) = 0 \quad (4.34)$$

On aura donc la valeur maximale du coefficient d'extinction d'un ensemble de nanoparticules métalliques $\alpha(\omega)^{max}$ pour une fréquence ω_s quand $\epsilon_1(\omega_s) = -2\epsilon_d(\omega_s)$ ce qui correspond à la condition de résonance maximale des plasmons de surface dans des nanoparticules métalliques. A partir de la relation de Drude simplifiée (4.6), on en déduit la fréquence ω_s de résonance maximale d'une nanoparticule métallique sphérique plongée dans un milieu diélectrique (ϵ_d) qui permet d'obtenir la valeur maximale de $\alpha(\omega)$:

$$\epsilon_1(\omega_s) = -2\epsilon_d(\omega_s) \Rightarrow \omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_d}} \quad (4.35)$$

Si le milieu diélectrique environnant les nanoparticules est l'air alors $\epsilon_d = 1$ et on obtient pour des nanoparticules métalliques dans l'air :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (4.36)$$

Par exemple pour les nanoparticules d'argent si E_p est égale à $8,83\text{eV}$ (voir section 4.3.1) on a d'après la relation (4.36) $E_s = 5,10\text{ eV}$.

En conclusion, le principal effet recherché lors de l'excitation de plasmons en surface de nanoparticules est la possibilité d'exalter le champ électromagnétique au voisinage des nanoparticules métalliques. Le dépôt de nanoparticules ne doit pas être trop absorbant, ce qui est essentiel dans le cas des cellules photovoltaïques où le maximum de lumière doit être absorbé dans les couches photoactives, environnant les nanoparticules, et non dans les nanoparticules.

4.4.2 Modélisation FDTD

Paramètres de calcul

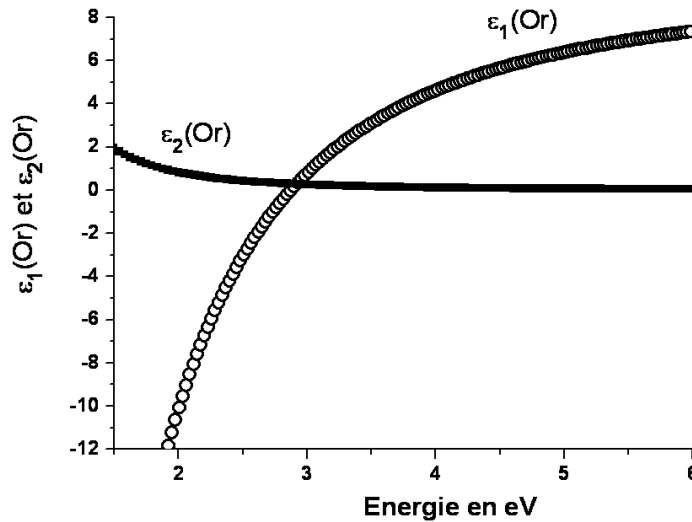


FIGURE 4.14: Parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique de l'or avec $A = 9,54$, $B = 8,87$ et $C = 0,5169$.

Nous allons maintenant utiliser la méthode FDTD («finite-differential time-domain») pour modéliser l'évolution des champs électromagnétiques au sein de structures périodiques. Ce travail a été réalisé en collaboration avec David Duché qui travaille dans l'équipe OPTO-PV. Nous avons étudié les propriétés optiques d'une rangée, de longueur infinie, de nanobilles d'or placées dans l'air. Ces nanobilles d'or ont un diamètre de 50 nm et sont espacées de 75 nm . L'or a été choisi pour son gain potentiel dans le domaine spectral où le coefficient d'extinction des matériaux photoactifs organiques est faible ($\lambda > 550\text{nm}$). Pour la constante diélectrique de l'or nous avons utilisé les valeurs déterminées par Penninkof [17] :

$$\epsilon(\omega) = A - \frac{B}{\omega^2 - i\omega C} \quad (4.37)$$

4.4 Plasmons de surface localisés dans des nanoparticules métalliques

avec $A = 9,54$, $B = 8,87$ et $C = 0,5169$. La valeur de la constante diélectrique de l'or calculée à partir de ce modèle est donnée en figure 4.14. Ces paramètres donnent une interpolation convenable des valeurs expérimentales (Palik)[18] pour les longueurs d'onde supérieures à 415 nm (< 3 eV).

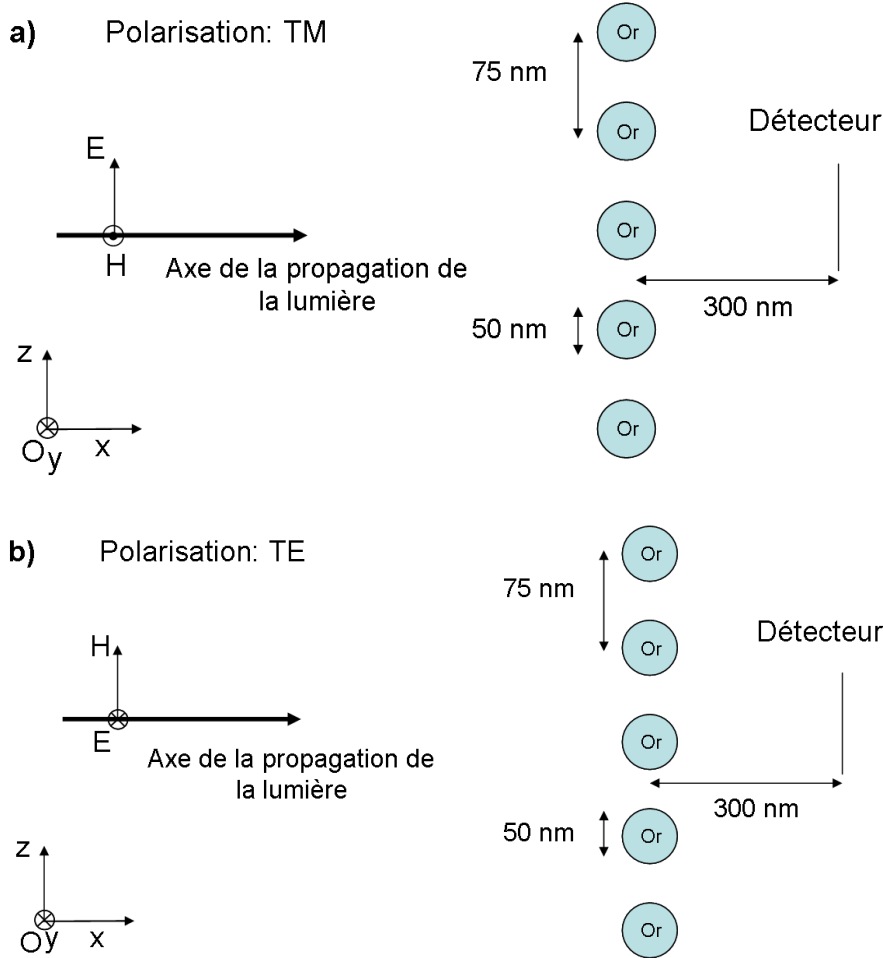


FIGURE 4.15: Représentation des deux polarisations de l'onde plane incidente : TM avec E dirigé selon l'axe \vec{z} et TE avec E dirigé selon l'axe \vec{y} .

L'onde incidente est supposée plane et se propage dans la direction de l'axe \vec{x} (voir figure 4.15). Les nanoparticules sont alignées selon l'axe \vec{z} . Nous avons considéré deux cas de polarisation :

- l'une avec le champ électrique de l'onde plane incidente dirigé selon l'axe \vec{z} , cette polarisation sera notée (TM).
- l'autre avec le champ électrique de l'onde incidente dirigé selon l'axe \vec{y} , cette polarisation sera notée (TE).

Les deux configurations TM et TE sont représentés en figure 4.15. Pour avoir une précision convenable il faut que le rapport entre la plus petite période spatiale de la

configuration modélisée et la taille des mailles spatiales soit au moins égal à 30. Pour cette raison la période spatiale de la maille de calcul a été fixée à 2 nm ce qui donne un rapport de 37,5 en considérant que le pas de la rangée de nanobille, égal à 75 nm, est la plus petite période spatiale.

La distance de propagation des ondes évanescentes à l'interface métal/diélectrique, en incidence normale, est donnée par la relation [19]:

$$e = \frac{\lambda}{2\pi} \quad (4.38)$$

Avec cette expression, on peut calculer l'extension de la zone de champ proche, dans laquelle les ondes évanescentes sont majoritaires, et placer le détecteur au delà. Ainsi, pour une longueur d'onde du visible égale au maximum à 800 nm on obtient une distance maximale de propagation, dans le spectre visible, d'environ 127 nm. Pour calculer les propriétés optiques des nanoparticules sphériques nous avons donc placé, avec notre logiciel, un détecteur plan fictif à 300 nm de la rangée de nanobilles pour calculer l'absorption 1-R-T. Cette distance est supérieure au double de la longueur de propagation de l'onde évanescente à l'interface métal/diélectrique, ce qui garantit que le détecteur est situé en dehors de la zone de champ proche (voir 4.16).

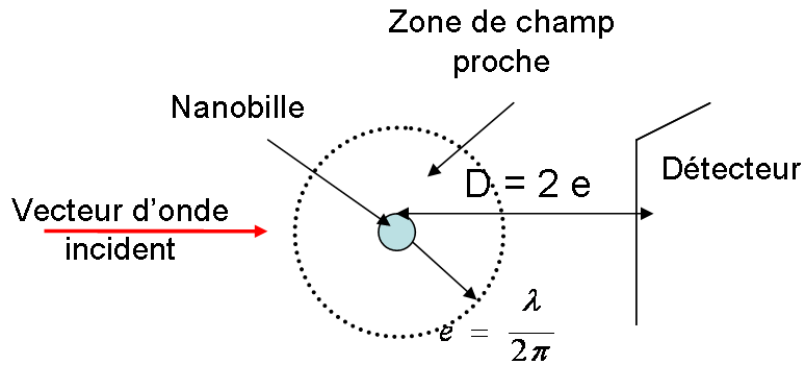


FIGURE 4.16: Représentation de la zone de champ proche autour d'une nanobille

Résultats

La figure 4.17 présente les résultats calculés de l'absorption (1-R-T) en fonction de la longueur d'onde incidente pour les polarisations TM et TE . On constate que le maximum d'absorption en polarisation TE est situé à 475 nm et à 505 nm en polarisation TM . De plus, on remarque que le pic d'absorption en polarisation TM , décalé vers le rouge, est plus large.

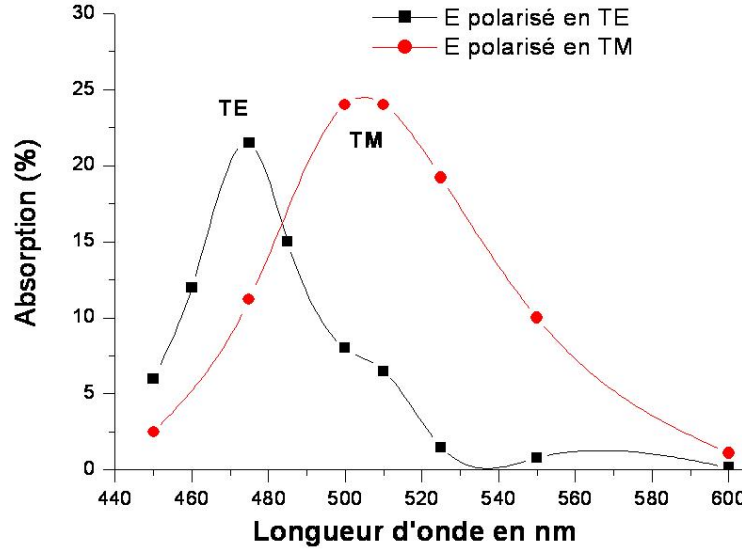


FIGURE 4.17: Spectres d'absorption optique d'une rangée de nanobilles d'or en polarisations *TE* et *TM*

Le décalage entre la position des deux pics s'explique par un couplage différent et donc une réponse électromagnétique de chaque bille différente selon la polarisation [20]. En effet, en polarisation *TM*, les dipôles électriques vont osciller en phase dans la direction *z* qui correspond à l'axe de la rangée de nanobilles. L'énergie nécessaire pour faire osciller collectivement les électrons est donc diminuée, ce qui correspond à un décalage de la longueur d'onde d'absorption maximale vers le rouge. Alors qu'en polarisation *TE*, les dipôles électriques vont osciller dans la direction de l'axe *y* des nanoparticules mais il n'y aura pas d'oscillation en phase de chaque dipôle, ce qui nécessite un apport d'énergie et correspond à un décalage de la longueur d'onde d'absorption maximale vers le bleu.

De plus, d'après l'équation donnant la longueur d'onde de la valeur théorique maximale de $\alpha(\omega)$ (cf équation (4.34)), on aura pour des nanoparticules d'or placées dans l'air : $\epsilon_1(\omega_s) = -2$. Comme pour l'or $\epsilon_1 = -2$ pour $E_s = 2,61\text{eV}$ (d'après la figure 4.14), on en déduit que le maximum d'absorption théorique des nanobilles d'or (calculé à partir de la formule de Mie (4.33)) devrait être atteint pour $\lambda_s = 474.5\text{ nm}$ ($E_s = 2,61\text{eV}$) ce qui est très proche de la valeur maximale en polarisation *TE*, calculée par la méthode FDTD, égale à 475 nm.

Pour comprendre le comportement dynamique des nanobilles métalliques suite à un éclairage lumineux, nous avons aussi étudié l'évolution temporelle du champ électrique et réalisé des cartographies spatiales du champ électromagnétique. Dans un premier temps, la rangée de nanobilles est éclairée avec une onde plane électromagnétique pendant un temps de 30 *fs* (non représenté sur la figure 4.19) ce qui leur laisse le temps de se polariser et de capturer l'énergie incidente et qui garantit d'être en régime stationnaire. Puis, la source lumineuse est coupée au bout d'un temps supplémentaire de 20 *fs* et nous obser-

vons, avec un détecteur, la décroissance temporelle de l'amplitude du champ électrique en polarisation TM pour deux longueurs d'onde :

- l'une à 500 nm proche du maximum d'absorption en TM
- l'autre à 450 nm en dehors du domaine d'absorption en TM

Dans ce cas, une infinité de détecteurs sont placés entre les nanobilles sur un axe parallèle à l'axe \vec{z} à une distance égale à 20 nm du centre des nanobilles (voir figure 4.18).

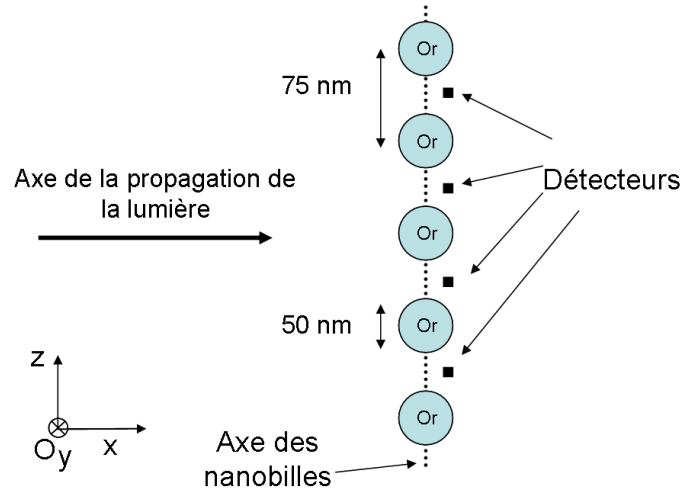


FIGURE 4.18: Placement des détecteurs dans le cas de la mesure de l'amplitude du champ en fonction du temps.

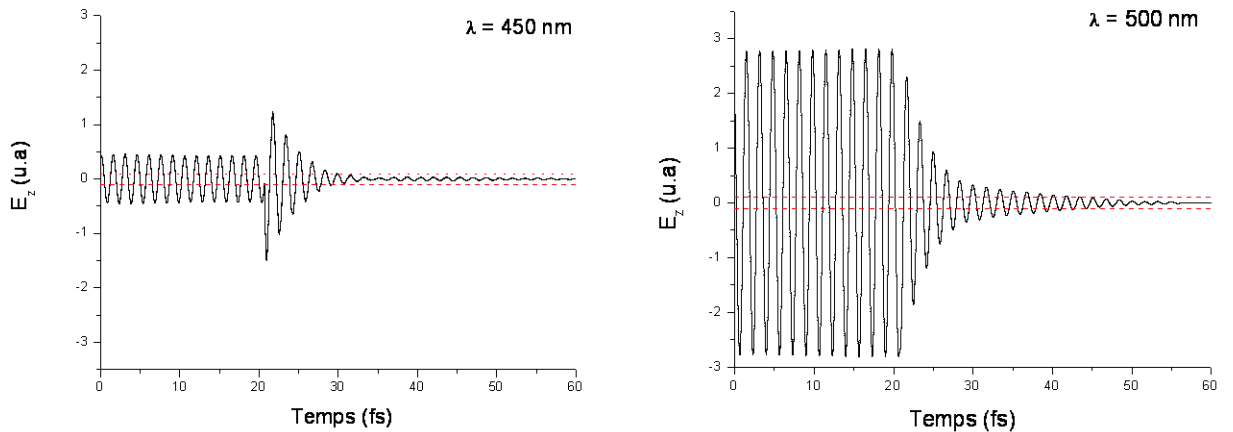


FIGURE 4.19: Amplitude du champ électrique en fonction du temps. La polarisation de l'onde plane incidente est en TM . La source est coupée à $t=20$ fs.

L'évolution temporelle du champ électromagnétique pour ces deux longueurs d'onde est donnée en figure 4.19. La source est coupée à $t = 20$ fs. On observe clairement une am-

4.4 Plasmons de surface localisés dans des nanoparticules métalliques

plitude du champ plus élevée à 500 nm qu'à 450 nm. De plus, on constate que l'amplitude de l'onde devient inférieure à 0,1 à partir de $t = 28$ fs à 450 nm contre 42 fs à 500 nm (soit un écart de 14 fs), ce qui indique que la durée d'interaction du champ électromagnétique avec les nanobilles métalliques est plus longue de 14 fs à 500 nm, d'où une absorption potentiellement accrue.

Les répartitions spatiales de l'amplitude du champ dans et autour des nanoparticules pour la longueur d'onde d'absorption maximale en polarisation TM (soit 500 nm) et pour la longueur d'onde d'absorption maximale en polarisation TE (soit 475 nm) sont représentées en figure 4.20. Ces images ont été obtenues à un temps t correspondant au passage du champ électrique par un maximum. La surface des nanoparticules est représentée par un trait rouge. L'échelle de l'axe y est plus petite que l'échelle de l'axe z ce qui explique pourquoi la nanobille a une forme ovale. L'amplitude du champ varie de 0 à 1 (dégradé de couleur du bleu au rouge), le champ exalté : $E < -1$ est représenté en noir et le champ exalté : $E > 1$ est représenté en blanc.

En polarisation TM , on constate que le champ électromagnétique est plus intense (zone blanche) entre les nanobilles ce qui correspond à une exaltation dans la même direction que la direction de polarisation de E (figure 4.20(b)) alors qu'en polarisation TE le champ électromagnétique est exalté sur les cotés des nanobilles selon l'axe y correspondant à la direction de polarisation de E (figure 4.20(a)).

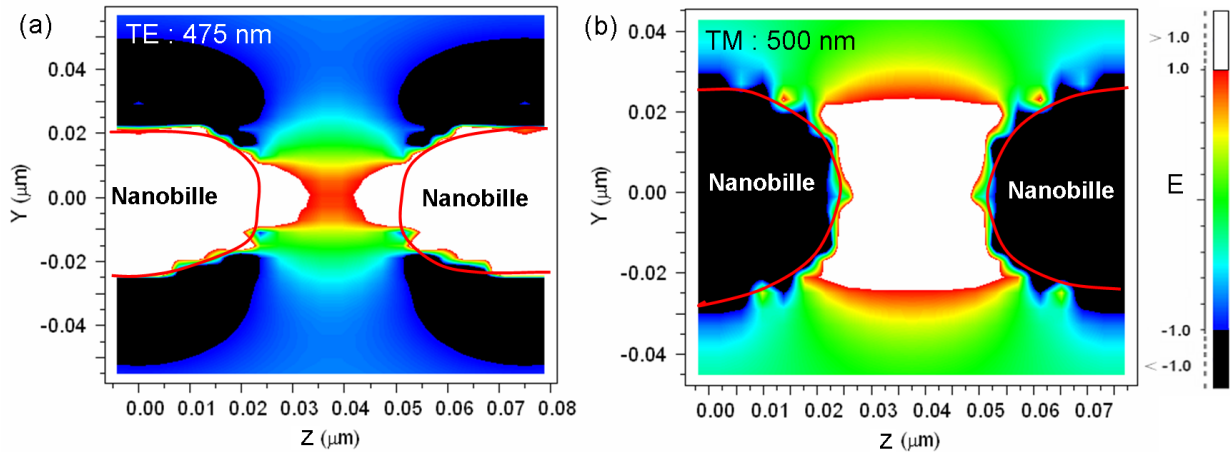


FIGURE 4.20: Répartition spatiale de l'amplitude du champ dans le plan yz pour une longueur d'onde incidente égale à 475 nm en polarisation TE (a) et pour une longueur d'onde égale à 500 nm en polarisation TM (b).

On peut donc envisager qu'en présence d'un milieu diélectrique absorbant, le gain d'absorption dans le milieu diélectrique environnant les nanobilles métalliques puisse être significatif comme le montre l'exaltation du champ, dans l'air, autour des nanobilles en polarisations TE et TM .

Nous avons donc réalisé une étude théorique préliminaire de l'interaction de la lumière avec une rangée de nanobilles. L'exaltation du champ à proximité des nanobilles a été

calculée. De plus en comparant la décroissance temporelle du champ électrique nous avons montré que le temps, au bout duquel l'énergie est dissipée, est plus élevé dans le cas d'une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption que dans le cas d'une longueur d'onde éloignée de ce maximum.

Nous avons donc montré que la modélisation FDTD est un outil efficace de calcul de l'exaltation du champ électromagnétique causée par la résonance des plasmons de surface dans des nanoparticules métalliques placées dans l'air. Des calculs ultérieurs doivent maintenant être réalisés avec des matériaux organiques comme milieu diélectrique environnant.

4.4.3 Protocole expérimental pour le dépôt des nanoparticules métalliques

La méthode de dépôt de nanoparticules a été choisie de façon à respecter plusieurs critères essentiels comme le prix d'achat et le coût du dépôt qui ne doivent pas être trop élevés pour éviter l'augmentation du prix total des cellules. De plus, l'étape de réalisation des couches de nanoparticules doit s'intégrer totalement dans le procédé complet de réalisation des cellules photovoltaïques. Comme on considère qu'à moyen terme les couches des cellules photovoltaïques organiques produites à l'échelle industrielle seront déposées par des techniques de dépôt à base de solution comme le «dip coating», «spin coating», «doctor blade» ou «screen printing», nous avons opté pour le dépôt de solutions colloïdales de nanoparticules métalliques par la technique de «spin coating» (dépôt à la tournette).

La possibilité de déposer des nanoparticules par évaporation thermique a donc été écartée en raison du coût élevé de cette opération. Nous avons sélectionné deux types de métaux nobles pour les nanoparticules : l'or et l'argent. Les solutions colloïdales d'or et d'argent proviennent de la société Aldrich. Les nanoparticules d'argent ont une forme sphérique, un diamètre d'environ 40 nm et sont en suspension dans de l'éthylène glycol tandis que les nanoparticules d'or ont une forme sphérique et un diamètre d'environ 20 nm et sont en suspension dans un solvant composé d'acide tannique et de sels.

Pour déposer des nanobilles métalliques diverses méthodes ont été développées ces dernières années, en particulier dans les cellules photovoltaïques inorganiques. L'usage d'un organosilane qui assure l'adhésion des nanoparticules métalliques sur le verre ou la silice est le plus utilisé. Cet organosilane permet de contrôler la densité des nanoparticules qui viennent se greffer à la surface du substrat. Dans notre cas nous avons utilisé le 3-aminopropyl triméthoxysilane (APTMS) pur qui est un dérivé d'organosilane fourni par la société Aldrich. Pour fixer les molécules d'APTMS sur le substrat (silice ou verre) nous avons plongé nos substrats pendant plus d'une heure dans une solution d'APTMS diluée à 10 % en masse dans une solution d'éthanol. Cette étape permet de créer des liaisons chimiques entre l'atome d'oxygène de la silice et l'atome de silicium de l'APTMS [21]. A la fin de l'immersion, les substrats sont rincés à l'éthanol et à l'eau pour enlever les

4.4 Plasmons de surface localisés dans des nanoparticules métalliques

molécules d'APTMS qui ne se sont pas greffées au substrat.

Pour les nanoparticules d'or, il s'avère que les solutions utilisées étaient trop peu concentrées pour obtenir un taux de recouvrement de la surface suffisant lors du dépôt. L'usage de solutions plus concentrées a été initialement écarté en raison du prix trop élevé de ces solutions colloïdales. Pour cette raison, nous avons opté pour une méthode alternative développée récemment par l'équipe de Liu et al. [22] qui consiste à laisser plusieurs minutes la solution d'or en contact avec le substrat avant le déclenchement de la rotation de la tournette.

La procédure de dépôt par «spin coating» (tournette) diffère donc légèrement selon que l'on emploie des nanoparticules d'or ou d'argent puisqu'il n'y a pas, dans ce dernier cas, d'étape d'attente avant le déclenchement de la rotation de la tournette. Les autres étapes de la procédure de «spin coating» sont les mêmes pour les deux types de nanoparticules métalliques, à savoir une étape de dépôt à 1500 tours par minute (*trs/min*) pendant une minute suivie d'une étape d'évaporation du solvant pendant 8 secondes à une vitesse de 5000 tours par minute. Nos dépôts de nanoparticules ne subissent pas de rinçage ni de recuit particulier. On constate à l'oeil nu que les dépôts de nanobilles d'or ont des reflets rouges et sont homogènes alors que les couches de nanobilles d'argent ont des reflets violets bleus et sont beaucoup plus inhomogènes.

La procédure optimisée de réalisation des dépôts à la tournette de nanobilles d'or et d'argent est résumée dans le tableau 4.1. Pour le dépôt des nanoparticules d'or, le temps d'attente avant la mise en rotation a été optimisé à 40 minutes pour éviter la formation d'agrégats et avoir un taux de recouvrement de la surface suffisant. L'étude du taux de recouvrement de la surface des substrats en fonction du temps d'attente avant la mise en rotation de la tournette ainsi que l'ensemble des caractérisations des dépôts sont présentés dans la section suivante.

N°	Étapes	Produits	Temps
1	Nettoyage des substrats de verre ou de silice	eau distillée, acétone, éthanol	3 × 15 minutes
2	Immersion des substrats	Solution d'APTMS à 10 % en masse dans éthanol	90 minutes
3	Rinçage des substrats	eau distillée et éthanol	
4	Dépôts des nanoparticules		
4.1	Attente sans rotation		Valeur optimisée à 40 minutes
4.2	Rotations de la tournette		60 s à 1500 <i>trs/min</i> puis 8 s à 5000 <i>trs/min</i>

TABLE 4.1: *Étapes de la procédure optimisée de réalisation de dépôts de nanoparticules d'or. Dans le cas de dépôts de nanoparticules d'argent l'étape 4.1 est supprimée.*

4.5 Caractérisation des dépôts de nanoparticules

4.5.1 Images AFM

Pour caractériser la topographie de nos dépôts de nanoparticules, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM) qui permet d'atteindre une résolution de quelques angströms qui est largement inférieure à la limite de diffraction en optique. La mesure consiste à scanner l'échantillon en déplaçant une pointe très fine et à mesurer les différentes forces d'interaction (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La pointe est placée sous l'extrémité d'un levier réfléchissant dont le déplacement est assuré par l'intermédiaire d'une céramique piézoélectrique. Le déplacement de la pointe est mesuré par l'intermédiaire d'une photodiode qui mesure la variation d'intensité d'un rayon laser réfléchi sur le levier.

Il existe trois modes de mesures en microscopie à force atomique (AFM) :

- Le mode contact consiste à mettre la pointe à une distance assez proche de l'échantillon de sorte que seules les forces répulsives à courtes distances (quelques nm au maximum) s'exercent entre la surface de l'échantillon et la pointe AFM. La mesure est effectuée soit à force constante soit à hauteur constante. Dans le cas de la mesure à force constante, une boucle d'asservissement permet de contrôler la position de la pointe en modifiant le déplacement de la céramique piézo-électrique sous l'échantillon.
- Le mode Tapping : La pointe oscille verticalement à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et à une amplitude de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Dans ce mode, la pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon. Le mode Tapping est approprié à l'analyse des polymères et des couches « molles ».
- le mode non-contact : la pointe est attirée par la surface et oscille au-dessus de l'échantillon.

Comme le microscope AFM que nous avons utilisé ne disposait pas du mode Tapping, nous avons opté pour des mesures en mode contact avec des pointes spéciales en nitrure de silicium adaptées aux matériaux « mous ». Ces pointes exercent une force de 0,06 N/m sur la surface de l'échantillon. Des essais en mode contact avec des pointes classiques ont montré que la pointe modifiait la morphologie des couches organiques nuisant alors à la reproductibilité des mesures et à leur interprétation.

Chaque échantillon a été systématiquement scanné plusieurs fois sur des zones dont la surface variait de 5 à 25 μm^2 . Globalement on peut noter la présence de zones avec une densité inégale de pics de mesures.

Dépôts de nanoparticules d'or

Pour avoir un taux de recouvrement de surface du substrat suffisant nous avons réalisé plusieurs dépôts de nanoparticules d'or en variant, entre 0 et 14 h, le temps d'attente avant

4.5 Caractérisation des dépôts de nanoparticules

le déclenchement de la rotation de la tournette. La figure 4.21 permet de comparer le taux de recouvrement de la surface pour plusieurs temps d'attente choisis.

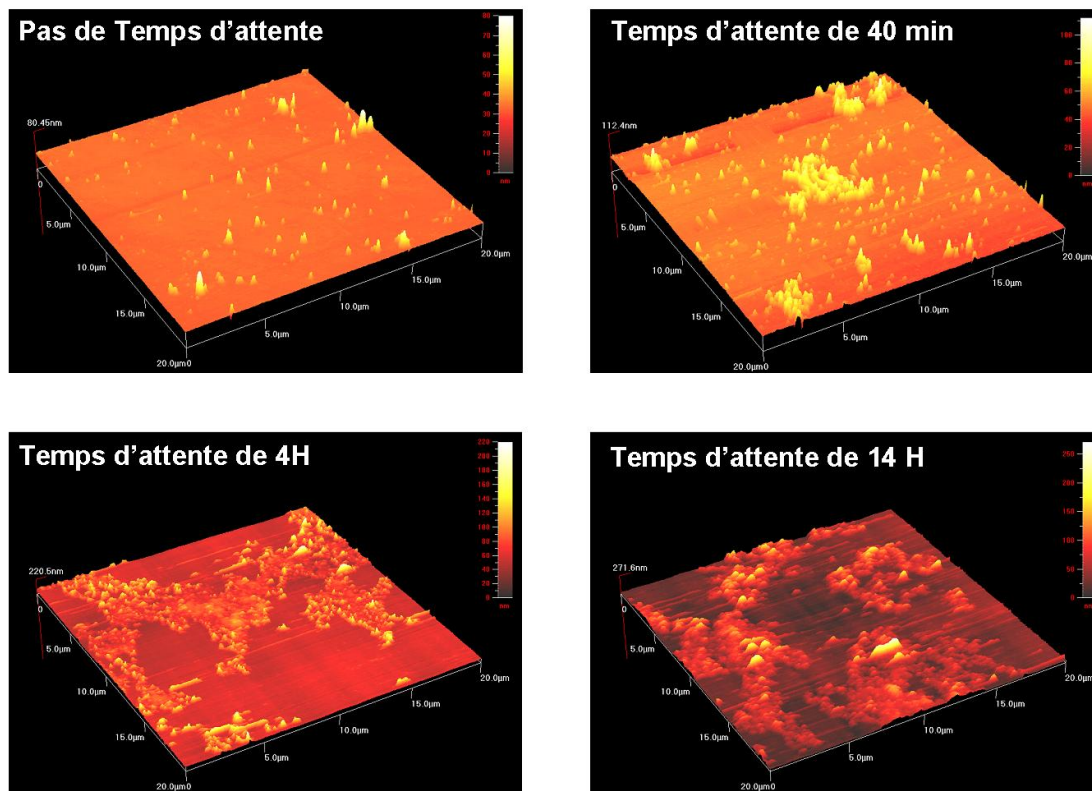


FIGURE 4.21: Images AFM des dépôts de nanoparticules d'or en fonction du temps d'attente avant déclenchement de la rotation de la tournette (0, 40', 4 h, 14 h) sur une surface de $400 \mu\text{m}^2$

On observe que la densité de pics varie avec ce temps d'attente. A partir de 4 heures d'attente on constate la formation de plaques de plusieurs micromètres de largeur (agrégats de nanoparticules). De même, la hauteur des nanoparticules augmente avec le temps d'attente. Pour éviter la formation d'agrégats et pour s'assurer du recouvrement suffisant de la surface, nous avons choisi pour les échantillons qui suivront un temps d'attente de 40 minutes.

Des images AFM des couches de nanoparticules d'or sur des zones plus restreintes ($5 \mu\text{m}^2$ et $1 \mu\text{m}^2$) sont présentées en figure 4.22. On constate que la hauteur en z des dépôts de nanoparticules n'excède pas 20 nm et que la largeur est supérieure à une centaine de nanomètres.

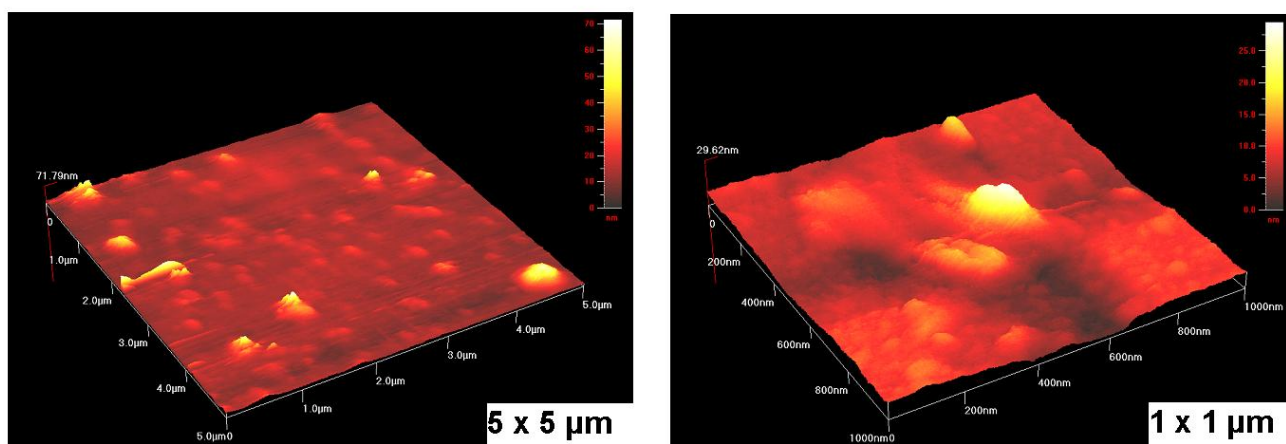


FIGURE 4.22: Images AFM de dépôts de nanoparticules d'or sur des surfaces de $25 \mu\text{m}^2$ (à gauche) et de $1 \mu\text{m}^2$ (à droite). Temps d'attente avant le déclenchement de la rotation de la tournette de 40 minutes.

Dépôts de nanoparticules d'argent

Des images AFM de dépôts de nanoparticules d'argent sur silice sont données en figure 4.23 pour des surfaces de $400 \mu\text{m}^2$ et $1 \mu\text{m}^2$. On observe une densité élevée de nanoparticules. La hauteur des nanoparticules n'excède pas 40 nm mais la largeur est évaluée à une centaine de nanomètres. De plus, on remarque la présence d'une dizaine de nanoparticules par μm^2 . Les mêmes type d'images AFM sont observés pour tous les échantillons composés de nanoparticules d'argent.

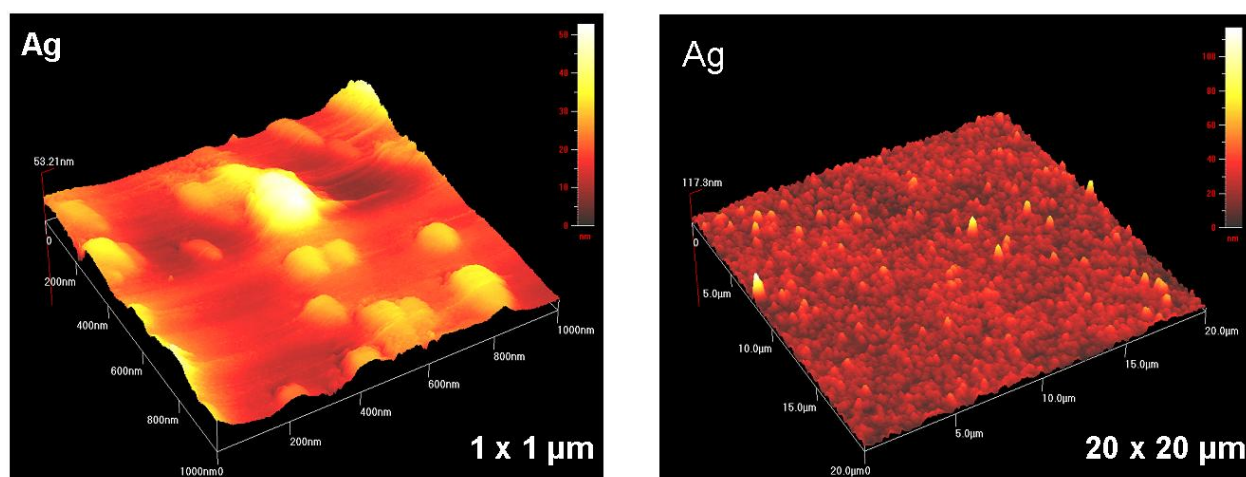


FIGURE 4.23: Images AFM de dépôts de nanoparticules d'argent sur des surfaces de $1 \mu\text{m}^2$ (à gauche) et de $400 \mu\text{m}^2$ (à droite).

La figure 4.24 représente une coupe passant par un agrégat du dépôt de nanoparticules d'argent. Le diamètre mesuré de cet agrégat est de 143,9 nm.

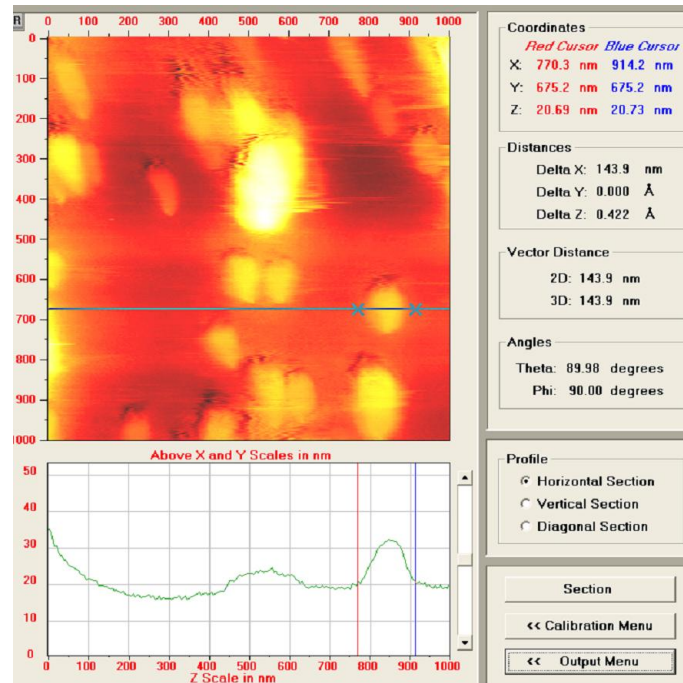


FIGURE 4.24: Image AFM 2D et coupe 1D d'un agrégat d'un dépôt de nanoparticules d'argent. La surface scannée est de $1 \mu\text{m}^2$.

Ces images AFM confirment donc la présence de nanoparticules métalliques ou d'agrégats. La dimension latérale moyenne de ces agrégats est de 100 nm ce qui ne correspond pas à la dimension latérale des nanoparticules en solution. Cela peut s'expliquer par un empilement latéral des nanoparticules lors du dépôt ou par une répartition inhomogène de l'APTMS sur le substrat. On peut aussi supposer que lors des mesures AFM la pointe n'a pas le temps de balayer la surface des nanoparticules lorsque l'espace interparticule est trop faible. La mesure en mode Tapping conviendrait probablement mieux à ce type de mesure. Par contre la hauteur de ces agrégats est conforme aux dimensions des deux types de nanoparticules en solution (or ou argent).

4.5.2 Mesures spectrophotométriques

Des mesures expérimentales par spectrophotométrie ont été réalisées sur des échantillons recouverts de nanoparticules métalliques (argent et or) sans ou avec une couche de polymère recouvrant les nanoparticules. Ces mesures ont été réalisées en incidence normale sur un domaine de longueur d'onde variant de 300 à 800 nm. Nous avons mesuré la réflexion et la transmission et nous en avons déduit le terme $A + D = 1 - R - T$ qui correspond à la somme de l'absorption et de la diffusion. Les mesures concernent des empilements composés soit :

- d'un dépôt de nanoparticules (or ou argent) sur un substrat en silice.
- d'une couche de mélange interpénétré MEH-PPV:PCBM déposée sur un substrat en silice.

- d'un dépôt de nanoparticules (or ou argent) déposé sur un substrat en verre puis recouvert d'une couche de mélange interpénétré MEH-PPV:PCBM (voir figure 4.25).

La solution de MEH-PPV est dissoute à l'air libre dans de l'orthodichlorobenzène. La concentration massique du MEH-PPV en solution est de 10 mg/ml et la rapport massique entre le MEH-PPV et le PCBM est de 1:4. La solution a été laissée sous agitation magnétique pendant une nuit à 70°C et déposée à l'air libre, à la tournette, à une vitesse de 1500 tours par minute pendant une minute. L'épaisseur de la couche de mélange interpénétré MEH-PPV:PCBM de 50 nm a été mesurée avec un profilomètre mécanique.

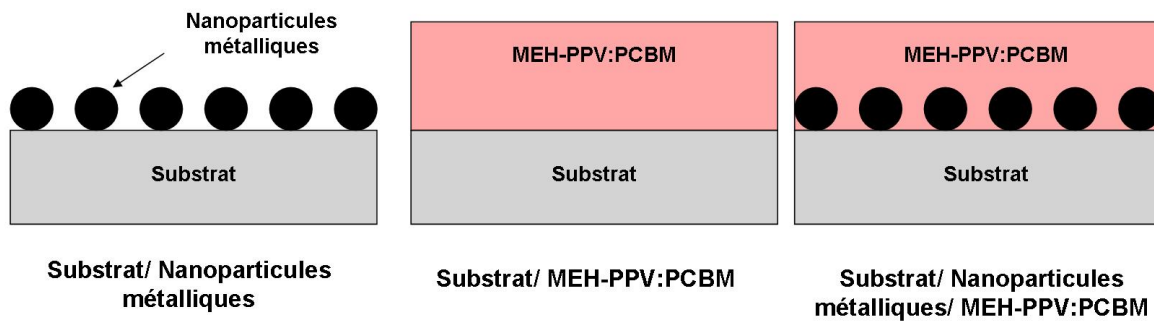


FIGURE 4.25: Schéma des empilements caractérisés

Link et El-Sayed [23] ont montré en 1999 que le spectre d'absorption de couches de nanoparticules métalliques se caractérise par un pic d'absorption de quelques dizaines de nanomètres dont la position dépend de la forme et de la taille des nanoparticules. Par exemple, dans le cas de nanoparticules d'or, le pic d'absorption se déplace vers le rouge lors de l'augmentation de la taille des nanoparticules. De même, le spectre d'absorption de nanotubes d'or de 44 nm de longueur et de 15 nm de largeur présente deux pics dont l'un centré à 520 nm correspond à l'oscillation longitudinale des dipôles et l'autre centré à 800 nm correspond à l'oscillation transversale des dipôles. La largeur du pic d'absorption dépend aussi de la taille des nanoparticules. Ainsi, pour des nanoparticules de taille inférieures à 10 nm, la contribution des modes dipolaires est dominante et l'on obtient un pic fin d'absorption alors que pour des nanoparticules de taille de l'ordre de la centaine de nanomètres le pic d'absorption est plus large en raison de l'absorption et de la diffusion de tous les modes de surface de chaque particule.

La figure 4.26 présente des valeurs mesurées de $1 - R - T$ des empilements suivants:

- SiO_2 /nanoparticules d'argent
- SiO_2 /MEH-PPV:PCBM
- SiO_2 /nanoparticules d'argent/MEH-PPV:PCBM

Les couches de mélange interpénétré MEH-PPV:PCBM, utilisées dans les empilements avec ou sans nanoparticules, proviennent de la même solution et sont déposées dans les mêmes conditions.

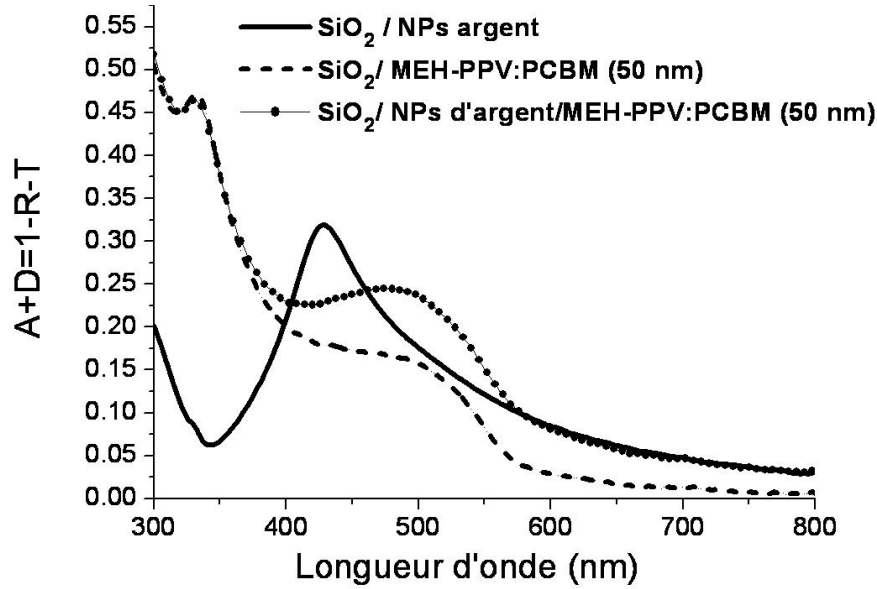


FIGURE 4.26: $A+D = 1-R-T$ mesuré par spectrophotométrie sur des empilements : SiO_2 /nanoparticules d'argent/MEH-PPV:PCBM , SiO_2 /MEH-PPV:PCBM et SiO_2 /nanoparticules d'argent (NPs).

On peut constater que le terme $A + D$ des nanoparticules d'argent est essentiellement centré à 425 nm avec une largeur de pic de 200 nm. De plus, la valeur de $A + D$ des nanoparticules d'argent au delà de 650 nm est non négligeable. La largeur du pic peut s'expliquer par la répartition non homogène des nanoparticules. Si l'on compare la valeur de $A + D$ dans les empilements SiO_2 /MEH-PPV:PCBM, on remarque que la valeur de $A + D$ est plus élevée dans les empilements avec nanoparticules d'argent que dans les empilements sans nanoparticules d'argent. Le gain du terme $A+D$ dans les empilements SiO_2 /nanoparticules d'argent/MEH-PPV:PCBM est présent sur une large gamme spectrale qui s'étend de 400 et 560 nm. On note aussi que le gain maximal du terme $A+D$ est de plus de 50% à 500 nm (0,17 à 0,26). De plus, la position du maximum de $A + D$ est décalée de 75 nm vers le rouge par rapport au maximum d'absorption du dépôt des nanoparticules métalliques seules situé à 425 nm. Ce décalage peut s'expliquer par la valeur de l'indice du milieu diélectrique ($\epsilon_d > 1$) entourant les nanoparticules qui d'après l'équation (4.35) diminuerait la fréquence de résonance plasmon dans les dépôts de nanoparticules métalliques.

Des mesures équivalentes pour des nanoparticules d'or sont présentées en figure 4.27 pour les empilements :

- SiO_2 /nanoparticules d'or
- SiO_2 /MEH-PPV:PCBM (50 nm)
- SiO_2 /nanoparticules d'or/MEH-PPV:PCBM (50 nm)

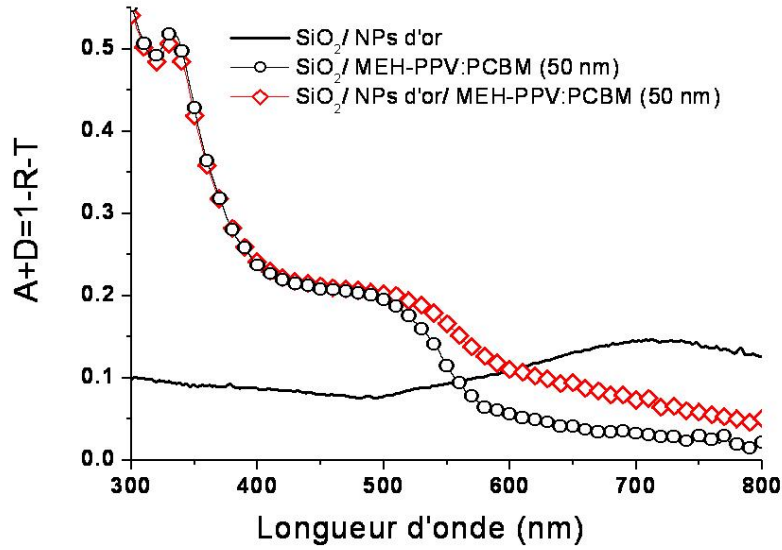


FIGURE 4.27: $1-R-T$ mesurés par spectrophotométrie pour des empilements: SiO_2 /nanoparticules d'or/MEH-PPV:PCBM (50 nm), SiO_2 /MEH-PPV:PCBM (50 nm) et SiO_2 /nanoparticules d'or (50 nm).

On constate que la couche de nanoparticules d'or absorbe sur la totalité du spectre visible avec une zone très large qui s'étend de 500 à 800 nm et qui est maximale à 700 nm. La valeur de $A+D$ dans les empilements SiO_2 /nanoparticules d'or/MEH-PPV:PCBM (50 nm) est plus élevée que dans les empilements SiO_2 /MEH-PPV:PCBM (50 nm) avec un gain de $A + D$ presque constant entre 600 et 800 nm. De plus, le gain de $A+D$ de l'empilement SiO_2 /nanoparticules d'or/ MEH-PPV:PCBM se situe essentiellement au niveau de la zone d'absorption du dépôt d'or, avec un maximum de gain à 610 nm.

En conclusion, ces résultats préliminaires montrent un gain sur le terme $A+D$ dans les couches incluant des nanoparticules d'or ou d'argent, sur un domaine spectral plus large que celui des dépôts de nanoparticules seuls. La question qui se pose encore est de savoir quelle est la part séparée de l'absorption de la lumière incidente dans les nanoparticules métalliques et dans la couche photoactive. Pour cela il faudrait comparer le rendement quantique externe spectral entre une cellule sans nanoparticules et une cellule avec nanoparticules. Dans ce cas, le gain constaté de $\eta_{QE}(\lambda)$ peut être attribué directement à l'exaltation du champ autour des nanoparticules métalliques puisque l'absorption des photons dans les nanoparticules ne contribue pas à la génération de photocourant.

4.6 Conclusion

Cette étude avait pour but de montrer que l'excitation de plasmons de surface localisés à l'interface de nanoparticules métalliques placées dans une couche organique active

peut être un moyen efficace d'augmenter le champ électromagnétique au voisinage de ces nanoparticules et donc l'absorption dans le matériau organique. Nous avons montré que le dépôt de nanoparticules métalliques en solution peut être envisagé dans le protocole expérimental de réalisation de cellules photovoltaïques organiques pour un coût relativement limité.

Cette étude est une approche préliminaire en vue de l'intégration de l'effet plasmon dans les cellules photovoltaïques. Ces essais doivent être confirmés sur l'amélioration du rendement photovoltaïque pour vérifier que les nanoparticules ne dégradent pas les propriétés électriques des cellules. Des travaux en collaboration avec l'INES sont en cours sur ces aspects. Nous signalons qu'une étude récente a mis en évidence la chute du gain de photocourant pour une épaisseur de dépôt des nanoparticules supérieure à 3 nm [24]. Il s'agira donc aussi de contrôler la taille, la forme et la densité des nanoparticules.

Notons enfin que les couches de nanoparticules réalisées pour ces essais peuvent aussi être utilisées dans des cellules multijonctions empilées en série (modélisées dans le chapitre 3) qui nécessitent l'utilisation de couches de nanoparticules métalliques conductrices et semi-transparentes.

Bibliographie

- [1] C. Cocoyer, L. Rocha, L. Sicot, B. Geffroy, R. de Bettignies, C. Sentein, C. Fiorini-Debuisschert, and P. Raimond. Implementation of submicrometric periodic surface structures toward improvement of organic-solar-cell performances. *Appl. Phys. Lett.*, 88:133108, 2006.
- [2] N. Seok-In, Seok-Soon K., Soon-Shin K., Jang J., Juhwan K., Takhee L., and Dong-Yu K. Surface relief gratings on poly(3-hexylthiophene) and fullerene blends for efficient organic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 91:173509, 2007.
- [3] A. Otto. Eine neue methode der anregung nichtstrahlender oberflächenplasmaschwingungen. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 26:K99, 1968.
- [4] E. Kretschmann. Die bestimmung optischer konstanten von metallen durch anregung von oberflaechenplasmaschwingungen. *Z. Phys.*, 241:313, 1971.
- [5] D. Kirillov, D. Irilov, D. Liu, and S.-L. Weng. Infrared absorption and raman scattering by plasmons in thin layers of gaas grown by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 55:2199, 1989.
- [6] J. Homola, S. Yee, and G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors : review. *Sensors and actuators*, B54:3, 1999.
- [7] O. Stenzel, A. Stendhal, K. Voigtsberger, and C. Von Borczyskowski. Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 37:337, 1995.
- [8] M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Lüth, and D. Meissner. Metal cluster enhanced organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 61:97, 2000.
- [9] D. Derkacs, S. H. Lim, P. Matheu, W. Mar, and E. T. Yu. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 89:093103, 2006.
- [10] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*, page 12. Academic Press, New York, 1985.
- [11] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science, 2003.
- [12] C. Bonnand. *Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique*. PhD thesis, Université Claude BERNARD, 2006.

- [13] H. Raether. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [14] J. K. Mapel, M. Singh, M. A. Baldo, and K. Celebi. Plasmonic excitation of organic double heterostructure solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 90:121102, 2007.
- [15] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Ann. Phys.*, 330:377, 1908.
- [16] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal cluster*. Springer, 1995.
- [17] J.J. Penninkhof. *Tunable plasmon resonances in anisotropic metal nanostructures*. PhD thesis, Université Utrecht, 2006.
- [18] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, New York, 1985.
- [19] J.M. Vigoureux. De londe évanescence de fresnel au champ proche optique. *Annales de la Fondation Louis de Broglie*, 28:525, 2003.
- [20] L. Zhao, K.L. Kelly, and G.C. Schatz. The extinction spectra of silver nanoparticle arrays: Influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width. *J. Phys. Chem. B*, 107:7343, 2003.
- [21] W. Li, L. Huo, D. Wang, G. Zeng, S. Xi, B. Zhao, J. Zhu, J. Wang, Y. Shen, and Z. Lu. Self assembled multilayers of alternating gold nanoparticles and dithiols : approaching to supperlattice. *Colloids and Surfaces*, 175:217, 2000.
- [22] Fu-Ken Liu, Yu-Cheng Chang, Fu-Hsiang Ko, Tieh-Chi Chu, and Bau-Tong Dai. Rapid fabrication of high quality self-assembled nanometer gold particles by spin coating method. *Microelectronic Engineering*, 67-68:702, 2003.
- [23] S. Link and M.A. El-Sayed. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 103:8410, 1999.
- [24] A. J. Morfa, K. L. Rowlen, T. H. Reilly, M.J. Romero, and J. Van de lagemaat. Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.*, 92:013504, 2008.

Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'absorption des photons dans les cellules photovoltaïques organiques. Dans le but d'accroître cette absorption, nous avons successivement étudié l'optimisation des épaisseurs des couches de la cellule et la modélisation du courant de court circuit délivré par cette même cellule. Toujours dans l'objectif d'améliorer l'interaction entre la lumière incidente et les couches photoactives nous avons également abordé la modélisation et la réalisation de structures à base de nanoparticules métalliques.

Optimisation des épaisseurs des couches d'une cellule photovoltaïque organique

Nous avons présenté plusieurs exemples d'optimisation des épaisseurs. La difficulté consistait à choisir une gamme de variation des épaisseurs en adéquation avec les propriétés électriques des matériaux. Nous avons clairement identifié le rôle majeur de la distance entre la cathode métallique et l'interface donneur/accepteur sur la valeur de l'énergie dissipée dans les cellules bicouches¹. Si la variation des épaisseurs des autres couches a moins d'effet, nous avons pu observer que l'optimisation de l'épaisseur de la couche d'ITO, souvent fixée par les fournisseurs, permet d'améliorer le rendement de conversion externe de la cellule.

L'étude de structures plus complexes telles que les cellules multijonctions a révélé la nécessité d'ajuster les épaisseurs des couches pour équilibrer le photocourant dans chaque jonction. L'obtention du rendement maximal est directement liée à cet équilibre. Nos calculs montrent, par exemple, que le rendement de conversion de la cellule constituée de trois couches de mélange interpénétré P3HT:PCBM empilées en série est supérieur de 20 % à celui d'une cellule simple constituée des mêmes matériaux. D'une façon plus générale, nos travaux s'adressent à l'optimisation de structures complexes comme les cellules tandem.

¹Demonstration of a Software for Automatic Optimization of the Electromagnetic Field in Organic Solar Cells, F. Monestier, Ph. Torchio, J.J. Simon, L. Escoubas and M. Cathelinaud, *Nonlinear Optics and Quantum Optics*. 37 (2007), 159-168.

Modélisation du courant de court-circuit d'une cellule photovoltaïque organique

Dans une seconde partie, la modélisation du photocourant des cellules P3HT:PCBM en fonction de l'épaisseur de la couche active a été effectuée². Cette modélisation nous a permis d'observer deux valeurs optimales pour l'épaisseur de la couche active, l'une à 75 nm correspondant aux épaisseurs expérimentales utilisées communément et une seconde aux environ de 200 nm, qui pourrait être envisagée dans le cas de matériaux ayant des mobilités élevées.

Une étude sur l'influence du rapport massique entre le pentacène et le pérylène a aussi été réalisée³. Les résultats de cette étude montrent que la variation expérimentale de la densité de courant de court circuit en fonction du rapport massique ne peut pas être attribuée aux propriétés optiques des couches de mélange de pentacène et de pérylène. La prise en compte de la morphologie des couches de pentacène et de pérylène serait sans doute un élément complémentaire pour expliquer les différences de photocourant.

La connaissance de longueurs de diffusion des excitons est essentielle à la modélisation et à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques. Un exemple de calcul de longueur de diffusion dans le CuPc et le C60 a été présenté⁴. Il permet de déterminer les épaisseurs des couches de matériaux organiques qui contribuent à la génération du photocourant dans une cellule bicouche. A partir de ces valeurs, nous avons montré que la variation de la densité de courant de court circuit modélisée était similaire à la variation expérimentale.

En conclusion, l'étude de ces trois exemples reflète la variété des paramètres dont dépend l'efficacité des cellules photovoltaïques. A travers ces trois exemples, nous avons montré que l'identification de l'efficacité d'une étape en particulier nécessite la modélisation des autres étapes. De plus, la nature de l'étape limitante de la conversion photoélectrique diffère selon la structure de la cellule photovoltaïque. La modélisation peut donc être considérée comme un outil efficace qui guide l'expérimentateur dans l'interprétation de ces mesures. Cet outil peut même s'avérer indispensable dans la mise en oeuvre des structures plus complexes comme les cellules tandem. Un élément essentiel en vue de l'amélioration du modèle est la prise en compte des phénomènes tridimensionnels en particulier pour les aspects électriques.

²Modeling the Short-circuit Current Density of Polymer Solar Cells based on P3HT:PCBM Blend, F. Monestier, J.J. Simon, Ph. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, S. Bailly, R. De Bettignies, S. Guillerez and C. Defranoux, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91 (2007), 405-410.

³Optical modeling of the ultimate efficiency of pentacene: N, N -ditridecylperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide-blend solar cells, F. Monestier, A. K.Pandey, J.J. Simon, Ph. Torchio, L. Escoubas, J.M. Nunzi, *J. Appl. Phys.*, 102 (2007), 034512.

⁴ Optical modeling of organic solar cells based on CuPc and C60, F. Monestier, J.J. Simon, Ph. Torchio, L. Escoubas, B. Ratier, W. Hojeij, B. Lucas, A. Moliton, M. Cathelinaud, C. Defranoux and F. Flory, *Appl. Opt.*, 47 (2008), C251-C256.

Plasmons de surfaces

Dans le but d'exalter localement le champ électromagnétique via la résonance des plasmons de surface, nous avons modélisé et réalisé des structures contenant des nanoparticules métalliques. Les premiers essais de dépôt de nanoparticules d'argent entre un substrat de silice et une couche organique de MEH-PPV:PCBM montrent une augmentation de l'absorption des couches comprenant des nanoparticules métalliques. Certes, il n'a pas été possible de faire la distinction entre la diffusion de la lumière et l'excitation des plasmons de surface mais ces premiers résultats sont encourageants. Des essais doivent encore être réalisés pour contrôler la morphologie des couches de nanoparticules métalliques et observer une augmentation large bande du rendement de conversion externe d'une cellule photovoltaïque.

De plus, une perspective intéressante est l'utilisation de ces dépôts de nanoparticules dans des cellules multijonctions empilées en série. En effet, ces cellules nécessitent l'utilisation de couches de nanoparticules métalliques conductrices et semi-transparentes. L'association de ces dépôts avec l'optimisation des épaisseurs multijonctions serait sans doute une méthode efficace pour augmenter les rendements de conversion externe des cellules.

Annexes

Équation polynomiale du spectre solaire AM1.5 :

Pour modéliser la répartition spectrale du spectre solaire AM1.5, nous avons utilisé une équation polynomiale d'ordre 8 de type : $Y = A + B \times \lambda + C \times \lambda^2 + D \times \lambda^3 + E \times \lambda^4 + F \times \lambda^5 + G \times \lambda^6 + H \times \lambda^7 + I \times \lambda^8$, avec Y en $W.m^{-2}.A^{-1}$. Les paramètres de cette équation sont donnés dans le tableau 3.

A	-1,13049864
B	7,0542702.10 ⁻⁴
C	-1,50400773.10 ⁻⁷
D	1,62726961.10 ⁻¹¹
E	-1,0164383.10 ⁻¹⁵
F	-3,82382244.10 ⁻²⁰
G	-8,55732578.10 ⁻²⁵
H	1,04986112.10 ⁻²⁹
I	-5,4385977.10 ⁻³⁵

TABLE 3: Paramètres de l'équation du spectre solaire AM15

La courbe de cette équation polynomiale est comparée avec la courbe du spectre solaire AM1.5 à la figure 2.6 du chapitre 2.

Paramètres du modèle de Drude-Lorentz pour l'argent

Pour modéliser la constante diélectrique de l'argent nous avons utilisé le modèle de Drude-Lorentz :

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_{j=1}^n \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\tau_j} \quad (39)$$

Où la fréquence plasma ω_p est égale à : $\omega_p = 9,01\hbar$;

Et les autres paramètres du modèles de Drude-Lorentz sont donnés dans le tableau 5.

$f_1 = 0,845$	$f_2 = 0,065$	$f_3 = 0,124$	$f_4 = 0,011$	$f_5 = 0,840$	$f_6 = 5,646$
$\gamma_1 =$ $0,048 \times \hbar$	$\gamma_2 =$ $3,886 \times \hbar$	$\gamma_3 =$ $0,452 \times \hbar$	$\gamma_4 =$ $0,065 \times \hbar$	$\gamma_5 =$ $0,916 \times \hbar$	$\gamma_6 =$ $2,419 \times \hbar$
$\omega_1 = 0$	$\omega_2 =$ $0,816 \times \hbar$	$\omega_3 =$ $4,481 \times \hbar$	$\omega_4 =$ $8,185 \times \hbar$	$\omega_5 =$ $9,083 \times \hbar$	$\omega_6 =$ $20,29 \times \hbar$

TABLE 5: Constantes du modèle de Drude-Lorentz